PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19 — 1. Oktober 1936. Redaktionsschluß für Nr. 21 am 15. Oktober 1936. — 37. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

G. Martin, Hochfrequenzverluste und molekulare Eigenschaften polarer Lösungen. S. 665.

H. O. Kneser und O. Gauler, Das Problem der Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen. S. 677.

F. Durau, Über eine Apparatur zur Herstellung von Adsorptionspulvern aus Metallen unter Stickstoff, bzw. anderen Gasen. S. 684.

F. Trey, Nebelspuren negativer Gleitentladungen. S. 688.

E. H. Riesenfeld und T. L. Chang, Die Beeinflussung der Fundamentaleinheiten von Volum und Temperatur durch die im Isotopengehalt schwankende Zusammensetzung des Wassers. S. 690.

E. Fünfer, Zur Frage einer durch Neutronen erregten α-Aktivität von Cer und Cäsium. S. 693.

K. Hoffmann, Die Ionenröhre als Röntgenstrahlenerzeuger. S. 694.

Zuschriften:

H. Antoun und F. Minaw, Simultanes Senden und Empfangen. S. 695.

Besprechungen:

J. P. Arend, Atombildung und Erdgestaltung. Das kausalunitarische Weltbild. S. 696.

J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie. (Ein Hand- und Lehrbuch für Studium und Forschung. Für Mediziner, Biologen, Agrikulturchemiker, Botaniker usw.) S. 696.

Nachrichten. S. 696.

ABHANDLUNGEN.

Hochfrequenzverluste und molekulare Eigenschaften polarer Lösungen.

Von Gerhard Martin[1]).

I. Einleitung.

Seit den ersten Feststellungen einer anomalen Energieabsorption im Dielektrikum hat man versucht, diese Erscheinung mit der Struktur des Dielektrikums in gesetzmäßigen Zusammenhang zu bringen. Aus solchen Bestrebungen wuchsen nacheinander drei wesentliche Theorien heraus: die Resonatorenhypothese von Drude (1), die Wagnersche Inhomogenitätenlehre (2) und die Debyesche Dipoltheorie (3). Experimentelle Nachprüfungen haben heute zu dem Ergebnis geführt, daß die Wagnersche Theorie für die Erklärung reiner Hochfrequenzverluste wahrscheinlich ausscheiden wird. Schwieriger war die Entscheidung zwischen den beiden übrigen Lehren, da sie beide — wenigstens formal — die gleichen Ergebnisse zu fordern schienen, wie Schrödinger (4) zeigte. Die Dipoltheorie zeichnete sich jedoch durch größere Anschaulichkeit aus, hatte weniger Annahmen nötig und führte dabei zu ganz bestimmten Voraussagen, indem sie sich nur auf bekannte Molekülkonstanten stützte. Nicht zuletzt waren es ihre steigenden Erfolge bei der Darstellung fast aller dielektrischer Messungen, die sie schließlich zur allgemeinen Grundlage auch für eine Deutung der Hochfrequenzverluste werden ließen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die auf Grund der Dipolvorstellungen entwickelten Verlustformeln systematisch an Flüssigkeiten in hochfrequenten Feldern nachzuprüfen. Konnten sie sich dabei wirklich behaupten, oder mochten sie teilweise versagen, immer war davon neuer Aufschluß über den Mechanismus der Energieabsorption im Dielektrikum zu erwarten — vielleicht sogar manch tieferer Einblick in molekulare Eigenschaften der Flüssigkeiten zu erhoffen.

Im Gegensatz zu den meisten experimentellen Arbeiten, die bisher das Gebiet behandelten, sollten hier die Voraussetzungen zu den theoretischen Ableitungen auch für die praktischen Untersuchungen möglichst weitgehend verwirklicht werden. Dazu macht sich zunächst ein Blick auf die Dipoltheorie der Hochfrequenzverluste nötig.

II. Theoretische Grundzüge.

Eine ausführliche Darstellung der theoretischen Grundlagen hat Debye in seinen „Polaren Molekeln" selbst gegeben und in einer späteren Veröffentlichung (5) für verdünnte Lösungen weiterentwickelt. Deshalb mag es hier genügen, an die beiden Formeln zu erinnern, die als handliches Ergebnis der Theorie entstanden. Dabei sei gleich darauf hingewiesen, daß bei der Ableitung der ersten Gleichung die bekannte

[1]) Leipziger Dissertation.

vereinfachende Annahme Mosottis über das innere Feld verwendet worden ist. Dieser Annahme wird man bei Untersuchungen polarer Flüssigkeiten sicherlich nur dann einigermaßen gerecht, wenn man sich auf sehr verdünnte Lösungen der Dipolsubstanz in einem dipolfreien Lösungsmittel beschränkt. Für solche Spezialfälle ergibt sich dann die pro Sekunde im Kubikzentimeter der Lösung absorbierte Energie W als

$$W = \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \frac{N}{2 V_m} f \frac{\mu^2}{3kT} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} E^2. \quad (1)$$

Hier stellen ε und V_m die DK. (Dielektrizitätskonstante) und das Molvolumen des Lösungsmittels, μ und f aber Dipolmoment und Molenbruch der gelösten Substanz dar. Außerdem treten darin auf die Loschmidtsche Zahl N (Molekülzahl im Molvolumen), die Boltzmannsche Konstante k, die absolute Temperatur T und schließlich die Kreisfrequenz ω und die Amplitude E des äußeren Wechselfeldes. Die Formel (1) enthält nun noch die Relaxationszeit τ der polaren Moleküle, die sich unter Verwendung der Stokesschen Reibungsgesetze darstellen läßt als

$$\tau = \frac{4\pi \eta_l a^3}{kT}. \quad (2)$$

Dabei hat man sich das polare Molekül als eine Kugel vom Radius a gedacht, die in einer Flüssigkeit mit der Viskosität η_l rotiert. Ob man sich mit dieser groben Annäherung wenigstens auf dem richtigen Wege befindet, oder ob hier die molekularen Reibungskräfte überhaupt nicht mehr durch die üblichen makroskopischen Reibungsgesetze erfaßt werden können, das schien uns eine der interessantesten Fragen des ganzen Gebietes zu sein.

Die Endformel (1) wies nun zusammen mit (2) den Weg für die folgenden Untersuchungen.

Der Einfluß des elektrischen Momentes μ der Moleküle auf den dielektrischen Verlust wurde geprüft an den drei Dichlorderivaten des Benzols.

An einigen Vertretern aus der homologen Reihe der Alkohole konnte die Auswirkung der Molekülgröße studiert werden, die durch den Faktor a^3 in Formel (2) vertreten ist.

Die Abhängigkeit der Verluste von der Viskosität, beschrieben von der gleichen Formel, ließ sich an Orthodichlorbenzol in vier Lösungsmitteln verschiedener Zähigkeit beobachten.

Nachdem qualitative Versuche in diesen drei Richtungen mit behelfsmäßigen experimentellen Mitteln schon Erfolge gebracht hatten (5), sollten jetzt auf den gleichen Wegen mit einer besseren Apparatur quantitative Ergebnisse erreicht werden.

III. Meßmethode und Apparatur.

Für die Messungen wurde die kalorimetrische Methode gewählt, die zuerst Harms (6) angegeben und gegenwärtig vor allem Malsch (7) erneut verwendet hat. Sie schließt die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Gefäß mit aufgesetzter Kapillare ein und zwingt sie auf diese Weise, jede aufgenommene Wärmemenge durch Ausdehnung in der Kapillare anzuzeigen.

Die Meßzelle Z (Fig. 1), ein Glasgefäß von ungefähr 50 cm³ Inhalt, trug in ihrer Mitte einen

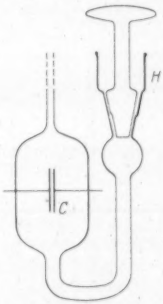


Fig. 1. Meßzelle.

kleinen Kreisplattenkondensator C, dessen Platinplatten sich in 1,4 mm Abstand gegenüberstanden und einen Durchmesser von 2 cm hatten. Von jeder Platte aus führten zwei Zuleitungsdrähte unter einem gegenseitigen Winkel von 90° nach außen. Der Grund für diese Vierfachleitung wird später deutlich werden. Den Füllansatz am Gefäß schloß ein Spezialhahn H ab, den Fig. 1 ebenfalls zeigt. Er wurde mit einem in den verwendeten organischen Flüssigkeiten unlöslichen Schmiermittel gedichtet, das nach einem besonderen Rezept selbst hergestellt werden konnte[1]). Nachprüfungen zeigten, daß der Hahn damit wirklich einen guten und definierten Verschluß garantierte. Oben war an das Gefäß eine Kapillare mit einem lichten Durchmesser von 0,2894 mm (± 0,0006 mm) angeschmolzen. Dicht hinter ihr befand sich als Maßstab für das Steigen des Flüssigkeitsfadens eine gute Glasskala (photographischer Abzug eines geeichten Präzisionsmaßstabes).

Fernrohrablesungen kontrollierten die Steighöhen in der Kapillare. Gemessen wurde stets

1) Der Ursprung dieses Rezeptes ließ sich nicht ermitteln.

die Steigzeit für eine bestimmte Strecke mit einer Stoppuhr.

Das Hochfrequenzfeld lieferte ein Ultrakurzwellensender in Holborn-Gegentaktschaltung mit 3,82 m Wellenlänge, der mit zwei Telefunkenröhren *RS* 55 betrieben werden konnte. (*O* in Fig. 2). Hervorragende Konstanz in Frequenz und Energie ohne besondere Hilfsmittel zeichnen diese Symmetrieschaltung aus, wie auch schon Dennhardt in seinen Senderuntersuchungen (8) hervorhob. Ein nach seinen Angaben in die Heizleitung eingebauter Sperrkreis steigerte die Hochfrequenzleistung des kleinen Senders auf etwa 3 Watt.

Die Wellenlänge wurde mit einem zweikreisigen Absorptionswellenmesser bestimmt, der mit einem Lechersystem geeicht worden war und auf 0,5 Proz. genau arbeitete. Während der ganzen Dauer der folgenden Untersuchungen hat die Senderwellenlänge nach seiner Anzeige niemals geschwankt.

Diese Kompensationsspannung wurde einer Anodenbatterie B_k entnommen und den Anoden der Röhren über die Drosseln *D* zugeführt. Bei vollkommen symmetrischen Verhältnissen im Röhrenvoltmeter auch hinsichtlich der beiden Röhren mußte sie gleich dem halben Scheitelwert der zwischen beiden Anoden liegenden Wechselspannung sein. Als Nullinstrument *G* diente ein Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ A/Skalenteil.

Außer möglichster Kürze und Symmetrie für den Hochfrequenzweg bot das Röhrenvoltmeter noch die wesentlichen Vorteile einer fast leistungslosen Spannungsmessung mit bequemer Ablesemöglichkeit.

Die Meßzelle mit dem Mikrokondensator befand sich zum Schutze gegen plötzliche Temperaturänderungen in einem Holzkasten, der außen und innen durch unterteiltes Kupferblech gegen direkte Einwirkung des Senders abgeschirmt war. Unten ragte nur der Kopplungsbügel *B*,

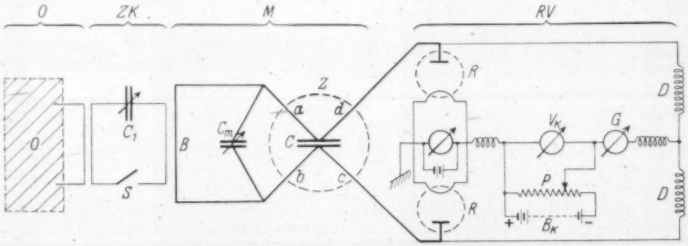


Fig. 2. Schaltskizze der Apparatur.

Der abstimmbare Zwischenkreis ZK. mit dem Schalter *S* führte die Hochfrequenzenergie des Senders *O* dem Meßkreis *M* zu, mit dem er variabel gekoppelt war. Die Kapazität dieses letzten Kreises bestand aus dem Kondensator *C* in der oben beschriebenen Glaszelle *Z* und aus einem dazu parallel geschalteten Mikrokondensator C_m, mit dem der Meßkreis auf Resonanz abgestimmt werden konnte.

Nun mußte die Spannung an den Platten der Zelle bestimmt werden. Eine Meßmethode dafür zu finden, die auch bei der benutzten Frequenz von fast 10^8 Hz noch zuverlässig arbeitete, war wohl die wesentlichste Schwierigkeit. In einem neuen Röhrenvoltmeter, das vollständig symmetrisch aufgebaut wurde, gelang es schließlich ein genügend geeignetes Instrument zu schaffen. Wie aus seinem Schaltbild *RV* in Fig. 2 hervorgeht, mißt es die hochfrequente Wechselspannung nach ihrer Gleichrichtung in den beiden gegengeschalteten Röhren *R* durch Kompensation mit einer bekannten Gleichspannung V_k.

oben die Kapillare neben dem Hahn *H* heraus. In einem unmittelbar an den ersten angrenzenden zweiten Kasten, der ebenfalls mit doppelter Abschirmung versehen war, befand sich das Röhrenvoltmeter samt seinem Nullinstrument. Die zugehörigen Heiz- und Kompensationsbatterien mit ihren Spannungsmessern blieben außen angeordnet. Beide Kästen waren auf einem Schlitten befestigt und konnten leicht mittels einer Spindel horizontal verschoben werden. Dabei veränderte sich die Kopplung des Bügels *B* mit dem feststehenden Zwischenkreis ZK., die wiederum die Spannung an den Platten der Meßzelle beeinflußte. Die Spindel, der Schalter *S*, der Mikrokondensator C_m und das Potentiometer *P* konnten vom Beobachtungsstandpunkt aus betätigt werden. Dort wurde auch die Kompensationsspannung abgelesen und das Nullinstrument *G* während jeder Messung durch ein Fernrohr kontrolliert.

Weil das Meßgefäß auch für äußere Temperaturschwankungen noch ein sehr empfindliches

Thermometer bildete, mußte das ganze Zimmer auf konstanter Temperatur gehalten werden. Mit einer elektrischen Ausgleichsheizung, die ein Toluolregler steuerte, war bei der Versuchstemperatur von 24° C eine Konstanz von mehr als 0,1° C zu erreichen, wenn ein Ventilator im Zimmer für gute Rührung sorgte. Diese Amplitude der Temperaturschwankung wurde für das Meßgefäß noch genügend gedämpft durch den weiten, dickwandigen Holzkasten, der es umschloß.

Für das Röhrenvoltmeter macht sich eine Sonderbetrachtung nötig.

Weil alle Messungen bei der gleichen Spannung durchgeführt werden sollten, kam es weniger auf eine Ermittelung der absoluten Größe der Spannungsamplitude an als vielmehr auf eine Kontrolle ihrer Konstanz. Das Röhrenvoltmeter mußte also vor allem gute Relativmessungen schnell ermöglichen. Erst in zweiter Linie war auch eine möglichst fehlerarme Angabe für die Absolutwerte der Spannung am Versuchskondensator erwünscht. Lediglich bestimmt durch die Empfindlichkeit des Voltmeters für die Kompensationsgleichspannung konnte der Fehler der Relativmessungen unter ± 0,3 Proz. gehalten werden.

Anders stand es um die Genauigkeit der Absolutanzeige. Das Röhrenvoltmeter war, wie aus Fig. 2 hervorgeht, durch zwei besondere Platineinschmelzungen *c*, *d* unmittelbar mit den Kondensatorplatten der Meßzelle verbunden, um die Spannungsmessung unabhängig von der DK. der jeweiligen Zellenfüllung zu machen. Hätte man nämlich unter Verzicht auf diese Sonderleitung die zu messende Spannung außerhalb der Zelle an *a* und *b* abgegriffen, so wäre offensichtlich der beachtliche Meßfehler, der unvermeidbar durch den Spannungsabfall an der Induktivität der Zuleitungsstücke vom Abgriffspunkt bis zu den Platten entstehen mußte, abhängig gewesen von der Kapazität der Zelle und damit von der DK. der gerade eingefüllten Lösung. Die Sonderzuführungen *c*, *d* lösten den Fehler aus dieser unübersichtlichen Verkettung, wie man sich schnell überlegen kann.

Weil aber nun die Induktivität der Leitung von der Meßzelle zum Röhrenvoltmeter auch bei gedrängtestem Aufbau ebenfalls noch einen wesentlichen Widerstand und damit einen Spannungsabfall für die Hochfrequenz darstellen mußte, war der Fehler jetzt wohl konstant, aber nicht für die Absolutmessung beseitigt. Um ihn klein zu halten, blieb für die verwendeten Röhren eine möglichst kleine Kapazität zwischen Anode einerseits und Heizfaden samt Erde andererseits unerläßlich; denn vom Verhältnis des Wechselstromwiderstandes dieser Kapazitäten zu dem der Zuleitung hing ja im wesentlichen der Fehler ab. Unter diesem Gesichtspunkt wurden deshalb kurze Zweipolröhren mit kleiner Anode gebaut, deren Heizfäden sich nicht verlagern konnten. Ihre wirklich kleinen Kapazitäten (etwa 0,6 cm) waren nicht vollständig gleich. Die kleine Abweichung, die gerade noch feststellbar war, bedeutet für die Hochfrequenz eine kleine Verschiebung in dem Verhältnis des Spannungsabfalles an beiden Röhren. Man kann sich leicht überlegen, daß dann alle Spannungen um einen festen Bruchteil zu hoch gemessen werden. Ein solcher Fehler ließ sich zwar durch Ausmessung der Röhrenkapazitäten berücksichtigen, mußte aber doch trotzdem als entsprechend große Unsicherheit in den Absolutwerten der Spannungsmessung angemerkt werden. Ähnlich ist auch die errechnete Korrektur einzuschätzen, die sich — wie schon erwähnt — durch die Induktivität der Zuleitung zwischen Meßzelle und Röhrenvoltmeter für die absoluten Spannungswerte nötig machte. Beide Korrekturen zusammen ergaben, daß die vom Röhrenvoltmeter gemessene Spannung um 18 Proz. zu groß ausfiel. Die um diesen Betrag korrigierten Absolutwerte konnten dann innerhalb einer Grenze von ± 10 Proz. als richtig angesehen werden. Es sei aber noch darauf hingewiesen, daß die Relativmessungen von den eben erwähnten großen Fehlerquellen überhaupt nicht berührt wurden.

Alle übrigen Fehler werden am besten gleich im Zusammenhang mit dem Verlauf einer Messung besprochen.

Hatte sich die Temperatur der eingefüllten Lösung genügend an die der Umgebung angeglichen, so wurde bei geöffnetem Schalter *S* — also bei der Spannung Null an den Platten des Flüssigkeitskondensators in der Zelle — der Einfluß des äußeren Temperaturganges auf die Bewegung des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare etwa 5 Minuten lang beobachtet, auf eine Steighöhe pro Minute umgerechnet und so als H' vermerkt[1]). Die Werte für H' waren stets kleiner als 1 mm/Minute und ließen sich mindestens auf 0,03 mm/Minute genau ermitteln. Nun schloß sich unmittelbar die Hauptmessung an. Der Schalter *S* wurde geschlossen, eine Hochfrequenzspannung gelangte also an die Meßzelle. Nach einem Vorlauf von etwa 30 sec wurde die Steigzeit abgestoppt, die der Flüssigkeitsfaden

1) Während dieser Beobachtung war der Kopplungsbügel *B* durch einen rasch abschaltbaren Kurzschlußkontakt überbrückt und damit der sehr schwach gedämpfte Meßkreis vorübergehend stark verstimmt. Die Spannung, die der Sender dann noch durch direkten Einfluß im Meßkreis induzierte, war so klein, daß sie keine feststellbaren Erwärmungen mehr hervorbringen konnte.

dann für eine Strecke zwischen zwei bestimmten Teilstrichen der Skala brauchte, daraus ebenfalls eine Steighöhe in mm/Minute errechnet und mit H bezeichnet. Die Strecke ließ sich dabei immer so bemessen, daß die zugehörigen Steigzeiten alle zwischen 45 und 48 sec lagen. Mit einer Stoppuhr, die in Zehntelsekunden eingeteilt war, konnte demnach hier ein Fehler von $\pm$ 0,2 Proz. entstehen.

Die Steighöhe, die dem Hochfrequenzverlust zuzuschreiben war, ergab sich dann zu

$$H^+ = H - H' .$$

Unter Zusammenfassung aller erwähnten Einzelfehler mußte für die praktisch vorkommenden H^+-Werte mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung von $\pm$ 0,4 Proz. gerechnet werden. Die wirklichen Beobachtungen bestätigten mit ihren Schwankungen diese Erwartung. Durch Mittelung aus mehreren Einzelmessungen ließ sich der Fehler unter $\pm$ 0,2 Proz. halten.

Die Steighöhe H^+ hängt nun mit der Wärme q^+, die im Gefäß erzeugt wird, zusammen durch die Gleichung

$$H^+ = \frac{1}{r_1^2 \pi} \frac{\alpha}{\varrho c} q^+ . \qquad (3)$$

Darin ist r_1 der Kapillarenradius, α der Ausdehnungskoeffizient, ϱ die Dichte und c die spezifische Wärme der eingefüllten Flüssigkeit. Zur Berechnung der gesuchten Wärmemenge q^+ wären demnach auch immer die Werte von α, ϱ und c nötig gewesen. Die drei Einzelbestimmungen dieser Größen für jedes Lösungsmittel ließen sich jedoch ersetzen durch eine einzige, nämlich durch die viel einfachere Ermittelung des maßgebenden Faktors

$$A = \frac{\alpha}{\varrho c} ,$$

der als „Ausdehnungsfaktor" bezeichnet werden soll. Sie vollzog sich in einem zweiten Glasgefäß, das der Hochfrequenzzelle vollkommen glich bis auf den Meßkondensator im Inneren der letzteren. An seine Stelle trat hier eine kleine Konstantandrahtspirale vom Widerstand R, die mit Gleichstrom geheizt werden konnte. Für die Steighöhe H_a^+ in der Kapillare dieses Gefäßes galt dann

$$H_a^+ = \frac{0{,}239}{r_2^2 \pi} I^2 R t \frac{\alpha}{\varrho c} = \frac{0{,}239}{r_2^2 \pi} I^2 R t A . \qquad (4)$$

War die Gleichstromleistung I^2R (= $1{,}760 \cdot 10^{-2}$ Watt) in der Spirale und außerdem der Kapillarenhalbmesser r_2 (= $1{,}454 \cdot 10^{-2}$ cm) bekannt, so ließ sich in diesem Gefäß für jede Flüssigkeit bei gewünschter Temperatur der Ausdehnungsfaktor A bestimmen aus der Steighöhe H_a^+ in t sec nach der Gleichung

$$A = \frac{r_2^2 \pi}{0{,}239} \frac{1}{I^2 R t} H_a^+ . \qquad (5)$$

Diese Messungen verliefen ganz analog zu den Hochfrequenzuntersuchungen, und ihre Mittelwerte waren mit einem Fehler von weniger als $\pm$ 1 Proz. behaftet. Sie sind in Tabelle I aufgenommen worden.

Mit ihnen ergibt sich jetzt aus Gleichung (3) sofort die Wärmemenge q^+, die den Hochfrequenzverlust pro Minute darstellt, nach der Formel

$$q^+ = r_1^2 \pi \frac{H^+}{A} . \qquad (6)$$

Man erhält sie in cal, wenn H^+ und r_1 in cm eingesetzt werden.

Nun stellte es sich aber heraus, daß bei der verwendeten hohen Frequenz auch die Verluste im Glasmantel des Hochfrequenzmeßgefäßes und im Ohmschen Widerstand der Platinzuleitungen a, b recht beträchtliche Erwärmungen erzeugten, wobei der in den Zuführungen entstehende Anteil sogar von der Kapazität des Zellenkondensators und damit von der DK. der Lösung abhängen mußte[1]). Sie konnten zwar bestimmt werden, bedeuteten aber den kleinen Verlusten gegenüber, die die sehr verdünnten Lösungen zeigten, eine ungewöhnlich hohe Korrektur. Den Fehler im Endresultat mußten sie dann natürlich sehr stark emportreiben und außerdem merklich mit der relativen Größe der reinen Lösungsverluste verknüpfen. Weil bei Beginn dieser Arbeit kein geeignetes verlustarmes Material für den Bau eines besseren Meßgefäßes zu erhalten war, konnte der geschilderte Übelstand nicht einmal verkleinert werden. Die Gefäßverluste mußten also an dipollosen Lösungsmitteln, die man ja heute als verlustfrei ansehen darf, ermittelt werden in Abhängigkeit von der DK. der eingefüllten Flüssigkeit. Die entsprechenden Wärmemengen pro Minute q ließen sich dann darstellen durch die Gleichung

$$q = q_0 + p \varepsilon^2 , \qquad (7)$$

in der q_0 und p Gefäßkonstanten waren, die sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den direkt beobachtbaren Daten für q und ε

1) Wohl deuteten die vorläufigen Messungen diese Abhängigkeit der Gefäßverluste von der DK. auch schon an, sie konnte aber damals wegen der großen Meßfehler noch nicht erkannt werden.

ergaben zu $q_0 = 0{,}1090$ cal/Minute und $p = 0{,}0351$ cal/Minute. Tabelle I und Fig. 3 zeigen unter q die gemessenen Gefäßverluste pro Minute als Funktion der DK. der Zellenfüllung. Die ausgezogene Kurve (Fig. 3) ist nach Gleichung (7) aus den ε-Werten errechnet worden.

Für eine Lösung mit der DK. ε_2 ändern sich demnach die Gefäßverluste gegenüber denen des reinen Lösungsmittels mit seiner DK. ε_1 um den Betrag

$$\Delta q = p\,(\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2)\,.$$

Die Korrektur, die durch die gesamten Nebenverluste bedingt wird, beträgt also für diese Lösung

$$q_2 = q_1 + \Delta q = q_1 + p\,(\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2)\,. \qquad (8)$$

wenn unter q_1 die Gefäßverluste für das reine Lösungsmittel verstanden werden.

Ist nun q^+ die Wärmemenge, die einer beobachteten Steighöhe H^+ entspricht, dann würde sich schließlich die Wärme q_l, die dem Lösungsverlust allein zuzuschreiben ist, berechnen als

$$q_l = q^+ - q_2 = q^+ - q_1 - p\,(\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2)\,. \qquad (9)$$

Tabelle I.

Ausdehnungsfaktoren A und Dielektrizitätskonstanten ε einiger unpolarer Lösungsmittel. Gefäßverluste q.

Lösungsmittel	A 10^{-3} cm³/cal	ε	q cal
Hexan	3,601	1,884	0,2357
Cyclohexan	3,202	2,013	0,2495
Dekalin	2,255	2,133	0,2496
Tetrachlorkohlenstoff	3,353	2,225	0,2782
Benzol	3,047	2,271	0,2936
Schwefelkohlenstoff	3,427	2,616	0,3495

Der Fehler dieser endgültigen Verlustwerte soll im einzelnen neben die im nächsten Abschnitt behandelten Ergebnisse gestellt werden, weil er nach dem Erwähnten auch in seinem Prozentsatz von ihrer Größe abhing.

Der Faktor p, der für die späteren Korrekturen wesentlich war, schloß einen Fehler von 1,5 Proz. ein. (Für Dekalin, das nach Fig. 3 sichtlich herausfällt, war ein größerer Fehler wahrscheinlich.)

Eine fertige Apparatur, die an anderer Stelle beschrieben worden ist (9), stand mir für Messungen der DK. zur Verfügung.

Schließlich waren noch die Zähigkeiten der verschiedenen Lösungsmittel zu bestimmen. Ein heizbares Viskosimeter lieferte ihre Werte auf 1 Proz. genau.

Die untersuchten Substanzen wurden zum größten Teil von Kahlbaum bezogen. Nur den Cetylalkohol und das Metadichlorbenzol lieferte die Firma Dr. Fränkel & Dr. Landau. Immer ist der beste Reinheitsgrad ausgewählt worden, der zu erhalten war.

Unter den Lösungsmitteln erforderte „Kahlbaum"-Benzol keine besondere Reinigung.

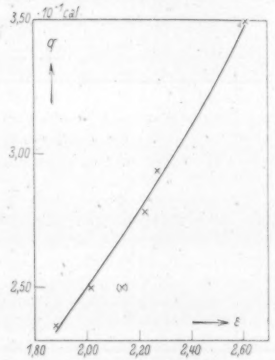


Fig. 3. Gefäßverluste in Abhängigkeit von der DK. der Zellenfüllung.

Hexan mußte nach Trocknung mit Phosphorpentoxyd zweimal destilliert werden. Auch Tetrachlorkohlenstoff und Dekalin durchliefen erst eine doppelte Destillation, letzteres im Vakuum. Das Lösungsmittel wurde außerdem noch für jede Lösung durch ein Schottfilter vom Staub befreit.

IV. Ergebnisse mit Diskussion.

a) Hochfrequenzverlust und Dipolmoment.

Die anfangs erwähnten vorläufigen Messungen (5) ließen schon den Zusammenhang zwischen Hochfrequenzverlust und Dipolmoment, den man nach der Theorie erwartet hatte, qualitativ erkennen. Er sollte nun genauer geprüft werden. Für seine Untersuchung schienen die drei Dichlorbenzole gut geeignet zu sein. Sie stellen drei Moleküle mit verschiedenen elektrischen Momenten aber gleicher chemischer Zusammensetzung dar, die sich auch in ihrer Struktur nur durch die Anordnung der beiden Chloratome unterscheiden. Deshalb kann man ihre Volumina und damit ihre Radien a, die in den Relaxationszeiten für die Hochfrequenzverluste wirksam werden, als gleich betrachten. Untersucht man die drei Substanzen in verdünnten Lösungen gleicher Konzentration im selben

Lösungsmittel, so sollten sich nach Formel (1) die Quadratwurzeln aus ihren Verlusten direkt wie die entsprechenden Dipolmomente verhalten.

Tabelle II bestätigt diese Erwartung. Sie enthält neben den Dipolmomenten[1]) μ die reinen Lösungsverluste q_l und zwar für die letzten beiden Stoffe in dreimolprozentigen Lösungen. Nur Paradichlorbenzol ist in höherer Konzentration (5 Molprozent) gemessen worden, um seine Verlustfreiheit deutlicher zu zeigen. Lösungsmittel war Benzol.

Tabelle II.

Verluste als Funktion des Dipolmomentes.

Gelöste polare Substanz	Moment μ 10^{-18} e. s. E.	Verlust q_l der Lösung allein cal
p-Dichlorbenzol..	0	$0{,}000 \pm 0{,}002$
m-Dichlorbenzol .	1,37	$0{,}062 \pm 0{,}002$
o-Dichlorbenzol..	2,25	$0{,}175 \pm 0{,}003$

An einer Lösung sei ein Beispiel gegeben für die Ausrechnung der q_l-Werte aus den Steighöhen H^+, die ja unter Berücksichtigung des äußeren Temperaturganges direkt beobachtet wurden.

Die Paradichlorbenzollösung lieferte folgende Werte:

Hochfrequenzzelle: $H^+ = 13{,}27$ mm/Minute
Ausdehnungsgefäß: $H_a^+ = 11{,}21$ mm/Minute
DK. $\varepsilon = 2{,}280$.

Zunächst errechnet sich aus der Steighöhe H_a^+ nach Formel (5) der Ausdehnungsfaktor

$$A = 2{,}959 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^3}{\text{cal}}$$

und damit nach Gleichung (6) aus H^+ für die gesamte pro Minute in der Hochfrequenzzelle erzeugte Wärme

$$q^+ = 0{,}2946 \text{ cal}$$

einschließlich der Gefäßverluste. Letztere ergeben sich nun aus den zugehörigen ε-Werten gemäß Formel (8) zu

$$q_2 = 0{,}2950 \text{ cal}.$$

Endlich würde nach Gleichung (9) für die Paradichlorbenzollösung allein aus all dem ein Verlust hervorgehen von

$$q_l = q^+ - q_2 = 0{,}2946 - 0{,}2950 = 0{,}000 \text{ cal}.$$

Die Abweichung in der 4. Dezimale zwischen den Werten für q^+ und q_2 beträgt hier nur 1,4 Promille des Gesamtverlustes und liegt vollständig innerhalb der Fehlergrenze, die in diesem Falle für q_l mit $2 \cdot 10^{-3}$ cal einzusetzen ist.

[1]) Alle Angaben über Dipolmomente sind dem Anhang der „Polaren Molekeln" (3) entnommen.

Das Molekül mit dem Moment Null erzeugt also keinen Verlust.

Für die beiden übrigen Dichlorderivate ist das Verhältnis ihrer Dipolmomente gleich

$$1 : 1{,}64.$$

Nach Tabelle II erhält man entsprechend aus den Quadratwurzeln ihrer Verluste für dieses Verhältnis

$$1 : 1{,}68.$$

Auch hier kann wohl von einer befriedigenden Übereinstimmung gesprochen werden, wenn man die Meßfehler (Tabelle II!) berücksichtigt und außerdem den übernommenen Werten für die elektrischen Momente einen Fehler von $\pm$ 1 Proz. einräumt. Daß man gerade ihnen damit durchaus nicht eine zu kleine Genauigkeit zugesteht, wird schon erwiesen durch das Auftreten zweier wesentlich verschiedener Angaben für das Moment des *m*-Dichlorbenzols. Der andere Wert $1{,}48 \cdot 10^{-18}$ e. s. E., den man in der Literatur noch findet, liefert allerdings eine schlechtere Übereinstimmung. Trotzdem bleibt das Ergebnis der Versuchsreihe eindeutig und zeigt:

Die Hochfrequenzverluste wachsen quadratisch mit dem Dipolmoment der gelösten Moleküle.

b) Die Auswirkung der Molekülgröße.

Bei Verlustmessungen hat man die Aufmerksamkeit sehr bald auf die Relaxationszeit konzentriert. Auch in dieser Arbeit ist ihr der wesentlichste Teil aller Untersuchungen gewidmet.

In einem Gebiet, für das $\omega\tau \ll 1$ ist, sollten gemäß Formel (1) die Hochfrequenzverluste direkt proportional der Relaxationszeit sein. Mit der Wellenlänge 3,82 m und den Substanzen der vorliegenden Untersuchungen konnte nun die obere Grenze dieses Gebietes noch nicht erreicht sein. Lineare Abhängigkeit von τ war also hier für die Verluste zu erwarten. Das ermöglichte aber sofort eine einfache Kontrolle darüber, ob in die Formel (2) für die Relaxationszeit mit dem Stokesschen Gesetz wirklich eine Beziehung eingebaut worden ist, die auch molekulare Reibungskräfte noch einigermaßen richtig beschreibt. Behauptet doch diese Gleichung (2), daß man die Zeitkonstante τ entweder verändern kann mit dem Molekülvolumen, das ja in dem Faktor a^3 zur Geltung kommt, oder mit der Zähigkeit des Lösungsmittels. Beide Wege wurden beschritten, im vorliegenden Abschnitt zunächst der erstere.

Geeignetes Material für diese Untersuchungen schien die Reihe der Alkohole mit ihrer

regelmäßig wachsenden Molekülgröße zu bieten. Propyl-, Hexyl-, Octyl- und Cetylalkohol wurden ausgewählt. Sie tragen alle fast das gleiche elektrische Moment $\mu = 1{,}66 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. An Messungen gleicher Molkonzentrationen in einem einzigen Lösungsmittel müßte also die Proportionalität zwischen Verlust und Molekülgröße direkt abzulesen sein, wenn Gleichung (2) mit ihrer Reibungsvorstellung den molekularen Verhältnissen wirklich entspricht.

Freilich — als idealste Modelle für ein solches Studium kann man die Alkohole nicht hinstellen; denn die starken Assoziationsneigungen ihrer *OH*-Gruppen könnten immerhin einen Mißerfolg verschulden. Die Gefahr kann aber zurückgedrängt werden, wenn man zu sehr hohen Verdünnungsgraden in den Lösungen übergeht. Dem setzt jedoch die Kleinheit der Effekte gerade bei den Alkoholen sehr bald eine Schranke. Sie zu umgehen, wurde jeder der vier ausgewählten Vertreter in mehreren benzolischen Lösungen verschiedener Konzentration gemessen

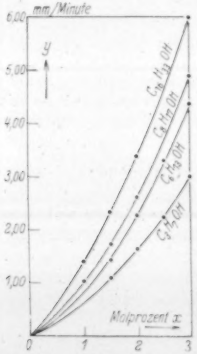


Fig. 4. Relative Steighöhen der Alkohollösungen.

und aus den Ergebnissen der Verlust bei unendlicher Verdünnung extrapoliert. Damit gelangt man in dasjenige Grenzgebiet, für das die Verlustformel (1) gemäß ihren Voraussetzungen volle Gültigkeit beansprucht.

Die Werte in Tabelle III und die Kurvenstücke in Fig. 4, die die Steighöhen y als Funktion der Konzentration x des gelösten Alkohols wiedergeben, ließen sich analytisch darstellen durch eine Gleichung

$$y = mx + nx^2. \qquad (10)$$

Unter y sind der Einfachheit halber die relativen Werte angegeben, die aus der Subtraktion $y = H^+ - H_0$ entstanden. Darin bedeutet H^+ wie bisher die wirklich beobachtete Steighöhe, die Lösungs- und Gefäßverluste gemeinsam einschließt. Für die Konstante H_0 wurde die Steighöhe gewählt, die die Gefäßverluste in einer Füllung mit reinem Benzol erzeugten, weil dann in der obigen Gleichung für $x = 0$ auch $y = 0$ gesetzt werden konnte.

Tabelle III.

Relative Steighöhen y in mm/Minute bezogen auf die Steighöhe in reinem Benzol als Nullpunkt.

Konzentration in Molprozent	C_3H_7OH	$C_6H_{13}OH$	$C_8H_{17}OH$	$C_{16}H_{33}OH$
1,0	—	—	1,04	1,38
1,5	1,08	1,42	1,72	2,34
2,0	1,66	2,27	2,60	3,39
2,5	2,22	3,30	⊥	—
3,0	3,00	4,34	4,89	5,98
m	0,453	0,484	0,685	1,10
n	0,181	0,325	0,314	0,298

(Nach obiger Definition kann y noch nicht allgemein identisch mit den reinen Lösungsverlusten sein; denn es ist außer für den Sonderfall $x = 0$ nicht vollständig von den Gefäßverlusten befreit, wie ein Blick auf die Erörterungen und auf Formel (8) am Ende des 3. Kapitels sofort lehrt.)

Die in der Tabelle III angeführten y-Werte stellen immer das Mittel aus mindestens 4 Einzelmessungen dar. Durch Ausgleichsrechnung ließen sich die Konstanten m und n für jeden Alkohol in bekannter Weise bestimmen.

Extrapolation auf unendliche Verdünnung heißt, die Tangente im Punkt $x = 0$ an jede Kurve der Figur 4 legen. Ihr Richtungskoeffizient ist dort nach Gleichung (10) die Konstante m, die ihn als Steighöhe pro Konzentrationseinheit für diesen Punkt angibt. Die entsprechende Wärmemenge q'_m läßt sich daraus nach Gleichung (6) errechnen.

Nun verlangen aber die Gefäßverluste noch eine genaue Berücksichtigung. Sie sind jetzt von q'_m in einer analog extrapolierten Form abzuziehen; denn weil mit der Konzentration der Dipole zugleich die DK. der Lösung wächst, haben ja auch die von der DK. abhängenden Gefäßverluste einen endlichen Tangentenwinkel für die Konzentration Null (vgl. Fig. 3). Sein Tangenswert sei q'_g. Der Richtungskoeffizient q'_l für die Tangente des reinen Lösungsverlustes im selben Punkt ist dann offenbar erst gewonnen in der Differenz

$$q'_l = q'_m - q'_g. \qquad (11)$$

Und q'_l stellt nun die gesuchte Verlustwärme der Lösung allein bei unendlicher Verdünnung dar und ist bezogen auf die Konzentration 1.

Der fehlende Wert q'_g ist leicht aus Gleichung (7) zu erhalten. Man hat sich dazu nur ε als Funktion der Konzentration x zu denken und findet dann durch Differentiation nach x

$$\left(\frac{dq}{dx}\right)_0 = 2\,p\,\varepsilon_0\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_0 = q'_g \qquad (12)$$

für den Richtungstangens der Gefäßverluste im Punkte $x = 0$. ε_0 ist die DK. des reinen Lösungsmittels, während $\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_0$ aus Messungen der DK. an einigen Konzentrationen extrapoliert werden muß.

Die Ergebnisse der einzelnen Auswertungsstufen sind in Tabelle IV zusammengestellt. Die letzte Spalte zeigt unter q'_l die endgültigen Resultate. Durch die Extrapolation auf unendliche Verdünnung muß der Fehler natürlich stark ansteigen. Außerdem wird er für die Endwerte q'_l nochmals erhöht durch den Fehleranteil, den das relativ große Korrektionsglied q'_g beisteuert. Gerade von dieser Seite erfährt der kleinste Effekt die größte Belastung. Deshalb wurde für den Propylalkohol die Lösung mit der kleinsten Konzentration mehrmals hergestellt und gemessen. Eine Zuverlässigkeitskontrolle, die voll befriedigte. Um allgemein eine klare Beurteilung der Ergebnisse zu ermöglichen, ist nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz für jeden korrigierten Verlust q'_r der mittlere Fehler berechnet worden. Hauptsächlich bestimmt durch die großen Gefäßverluste ändert er sich in diesen Fällen hier nur ganz wenig mit der relativen Höhe der Lösungsverluste. Er beträgt für alle Alkohole rund $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ cal.

Tabelle IV.

Auswertung der Alkoholmessungen.

Alkohol	$\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_0 \cdot 10^2$	q'_w 10^{-3} cal	q'_g 10^{-3} cal	q'_l 10^{-3} cal
C_3H_7OH	3,77	9,76	6,01	3,8
$n-C_4H_9OH$	4,06	10,44	6,47	4,0
$n-C_5H_{11}OH$	3,85	14,77	6,13	8,6
$n-C_{12}H_{25}OH$	3,32	23,72	5,29	18,4

Alle Verlustangaben bedeuten Wärmemengen pro Minute und pro Molprozent.

Zur Diskussion der Ergebnisse fehlt uns jetzt noch ein einigermaßen sicheres Kriterium für den Vergleich der Molekülvolumina. In der Alkoholreihe ist vielleicht die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette dazu geeignet. Fig. 5 stellt deshalb die extrapolierten Verluste q'_l dar als Funktion der Zahl der C-Atome. Abgesehen vom Hexylalkohol ergibt sich tatsächlich die erwartete lineare Abhängigkeit. Also scheint Formel (2) den Einfluß der Molekülgröße auf die Relaxationszeit richtig zu erfassen; denn offenbar wächst der Verlust mit dem Molekülvolumen.

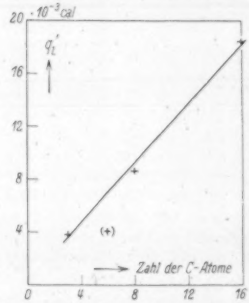


Fig. 5. Extrapolierte Verluste als Funktion der Zahl der C-Atome im Molekül.

Warum gerade der Hexylalkohol von dieser Regel abwich, konnte nicht festgestellt werden. Es ist möglich, daß in ihm leicht chemische Veränderungen erfolgen; denn schon Haase (10) berichtet von seinen Alkoholmessungen, daß allein Hexylalkohol durch schwankende Ergebnisse aufgefallen sei.

Zur Berechnung der Relaxationszeiten und der Molekülradien aus den extrapolierten Verlusten ist auch der Absolutwert der am Meßkondensator liegenden Spannung nötig, auf dessen Fehlergrenze schon im 3. Kapitel hingewiesen wurde. Unter Berücksichtigung der ebenfalls dort erörterten Korrekturen ergab sich eine Spannungsamplitude von 102 Volt. Die damit erzielten Ergebnisse faßt die Tabelle V zusammen. Allgemein ist hier nochmals zu betonen, daß sich der große Fehler der absoluten Spannungsmessung immer nur auf die Absolutwerte der Relaxationszeiten und Molekülradien auswirkt. Ihre Relativwerte werden von ihm nicht beeinflußt. Für diese letzteren liegt der Fehler z. B. bei den Relaxationszeiten stets unter $0{,}7 \cdot 10^{-12}$ sec.

Es fällt nun in Tabelle V sofort auf, daß die Molekülradien a kleiner ausfielen, als man erwartete. Leider stehen bisher zum Vergleich nur Messungen an unverdünnten Flüssigkeiten zur Verfügung. Die beiden einzigen Arbeiten (10, 11), die über Verluste von Alkohollösungen in flüssigen Lösungsmitteln veröffentlicht wurden, sind sowohl theoretisch als auch zum Teil experimentell von Malsch (12) widerlegt worden

Tabelle V.
Relaxationszeiten und Molekülradien.

Alkohol	τ 10^{-12} sec	a 10^{-8} cm
C_3H_7OH	2,7	1,1
$n-C_6H_{13}OH$	2,8	1,1
$n-C_8H_{17}OH$	6,1	1,5
$n-C_{16}H_{33}OH$	13,0	1,9

und verlangen deshalb vorerst eine Klärung. Malschs Nachprüfungen selbst aber haben sich vorläufig nur auf die Messungen an reinen, unverdünnten Alkoholen erstreckt, die auch von anderen schon untersucht wurden. So finden Mizushima (13) und Szymanowsky (14) für unverdünnten *n*-Propylalkohol einen Molekülradius von $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm[1]). Auch Malsch gibt diesen Wert an (7). Nach den Stuartschen Molekülmodellen (15) kann man sich aus Kernabständen, die die Röntgenmessungen liefern, und aus „Wirkungsradien" für die einzelnen Atome ein Molekülvolumen berechnen. Für den betrachteten Alkohol erhält man rund $50 \cdot 10^{-24}$ cm³ und daraus für den Radius einer Kugel gleichen Rauminhaltes $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm in befriedigender Übereinstimmung mit den letzten Angaben. Der Wert $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm aber, der nach Tabelle V bei unendlicher Verdünnung gefunden wurde, ist nur halb so groß. Und man würde doch gerade hier einen normalen Radius erwarten; denn sowohl Assoziationen als auch Behinderungen der freien Rotation (16) sollten bei unendlicher Verdünnung zumindestens nicht stärker auftreten als in den unverdünnten Dipolflüssigkeiten.

Es existiert nun eine Parallele zu dieser merkwürdigen Tatsache. Jackson (17), der Verlustmessungen an verdünnten Lösungen vom Palmitinsäureester des Cetylalkohols in einem festen Paraffinwachs anstellte, mußte zur Darstellung seiner Ergebnisse einen Molekülradius annehmen, der ebenfalls nur die Hälfte der aus Molvolumen und Dichte errechneten Größe hatte. Gleiche Untersuchungen am Cetylalkohol selbst zwangen ihn zu einer ähnlichen Annahme. Er versuchte sie damit zu begründen, daß sich nur ein Teil des ganzen Moleküls unter dem Einfluß des Feldes bewegt. Eine Tatsache, die schon oft vermutet wurde. Nach ihr würde man jedoch für die höheren Glieder der Alkoholreihe keine wesentliche Steigerung der Verluste bei Verlängerung des Alkylrestes erwarten. Dem widersprechen die Ergebnisse dieses Abschnittes mit ihrer Feststellung einer deutlichen linearen Abhängigkeit zwischen Verlust und Zahl der C-Atome. Die Molekülgröße kann also nicht der Faktor sein, der in der Formel für die Relaxationszeit korrigiert werden müßte. Man wird nach einer anderen Erklärung dafür suchen müssen, warum die Radien a zu klein erschienen.

Nun konnte Debye an Messungen der DK. und des Kerreffektes von Monochlorbenzol nachweisen, daß auch bei unendlicher Verdünnung noch eine merkliche Behinderung der freien Molekülrotation zu bestehen scheint (16). Ein solcher Effekt muß aber immer einen zu kleinen Molekülradius vortäuschen. Das verspricht, eine Deutungsmöglichkeit zu werden, die auf einer quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten aufbauen würde.

Ein anderer Anknüpfungspunkt für eine Erklärung der kleinen a-Werte dürfte vielleicht in dem Einfluß der inneren Zähigkeit zu finden sein. Deshalb seien nun Untersuchungen angeführt, die allgemein über den Zusammenhang der Hochfrequenzverluste mit der Viskosität η aufklären sollten.

c) Der Einfluß der Zähigkeit.

Eine Änderung der Zähigkeit — der zweite Prüfstein für Formel (2) — ließ sich durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel erreichen. Zu diesem Zweck wurde *o*-Dichlorbenzol in Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Dekalin gelöst. Wieder konnte dann aus Messungen an mehreren Konzentrationen in der beschriebenen Weise der reine Lösungsverlust bei unendlicher Verdünnung extrapoliert werden.

Tabelle VI.
Relative Steighöhen y in mm/Minute und ihre extrapolierten Werte m für *o*-$C_6H_4Cl_2$-Lösungen.

Konzentration in 10^{-1} Mol/l	C_6H_{14}	C_6H_6	CCl_4	$C_{10}H_{18}$
0,989	1,62	—	3,37	2,45
1,118	—	3,17	—	—
1,954	3,49	—	6,95	4,90
2,225	—	6,54	—	—
2,897	5,25	—	10,68	7,37
3,325	—	9,92	—	—
m	1,517	2,802	3,274	2,438

Tabelle VI bringt zunächst für die einzelnen Lösungen die relativen Steighöhen y, die wie im vorigen Abschnitt aus den direkt beobachteten hervorgingen, indem die Steighöhe des reinen Lösungsmittels zum Nullpunkt gewählt wurde. Maß für die Konzentration war hier die Anzahl der Mole pro Liter, wobei 0,1 Mol/Liter als Einheit diente. Die letzte Zeile enthält wieder die

1) Mizushimas Wert ist nach einer Bemerkung auf S. 116 der „Polaren Molekeln" (3) verbessert worden.

Tabelle VII.

Extrapolierte Verlustwärmen und Relaxationszeiten.

Lösungsmittel	η_{24^0} 10^{-3} CGS	$10^2 \cdot \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_0$	q'_∞ 10^{-2} cal	q''_∞ 10^{-2} cal	q'_η 10^{-2} cal	τ 10^{-12} sec
C_6H_{12}	3,37	6,54	2,767	0,864	1,90 ± 0,10	9,9
C_6H_6	6,26	6,88	6,041	1,095	4,95 ± 0,13	21,3[1])
CCl_4	9,53	6,72	6,414	1,049	5,37 ± 0,13	23,6
$C_{10}H_{18}$	18,00	6,41	7,162	0,959	6,14 ± 0,14	28,2

mit Ansatz (10) gewonnenen Richtungsglieder der Tangenten bei unendlicher Verdünnung. Natürlich gestatten die γ- und m-Werte noch keine Vergleiche mit der Zähigkeit, schon weil sie noch gar nicht befreit sind vom wechselnden Einfluß aller übrigen Konstanten der Lösungsmittel, nämlich von dem der DK. und der im Ausdehnungsfaktor A zusammengefaßten Größen.

Interessanter wird deshalb Tabelle VII sein, die sich in ihrer letzten Spalte von all dem verschleiernden Beiwerk gelöst hat. Zunächst zeigt die vorletzte Spalte die reinen Lösungsverluste pro 0,1 Mol/Liter, die für unendliche Verdünnung gelten. Ihr Fehler ist prozentual bedeutend kleiner als der bei den Alkoholen, weil die Effekte hier größer und damit leichter meßbar waren. In der letzten Spalte sind die zugehörigen Relaxationszeiten des o-$C_6H_4Cl_2$-Moleküls zusammengestellt. Für ihren Fehler, der bezüglich ihrer Relativwerte maximal $0{,}6 \cdot 10^{-12}$ sec beträgt, gilt die Bemerkung, die der vorhergehende Abschnitt daran knüpft. Die makroskopischen Zähigkeiten η der Lösungsmittel, die in der zweiten Spalte der Tabelle beigefügt sind, wurden mit dem Viskosimeter bei einer Temperatur von 24° C bestimmt.

Ein Hinweis macht sich noch nötig. Die Sonderstellung, die Dekalin einnahm bei der Bestimmung der Gefäßverluste als Funktion der DK. (Fig. 3), heftet eine kleine Unsicherheit an die Auswertung speziell seiner Lösungsverluste. Sie bleibt jedoch so gering, daß sie das nachstehende Gesamtresultat der ganzen Versuchsreihe nicht ändern könnte.

Was die eingangs erwähnten vorläufigen Untersuchungen trotz ihres qualitativen Charakters schon ahnen ließen, bestätigen hier deutlich die Ergebnisse quantitativer Messungen[1]). Die Relaxationszeiten wachsen nicht, wie es Formel (2) fordert, linear mit der makroskopischen Zähigkeit. Vielmehr zeigt Figur 6, daß sie bei zunehmendem η allmählich immer schwächer ansteigen, wobei der Wert für die benzolischen

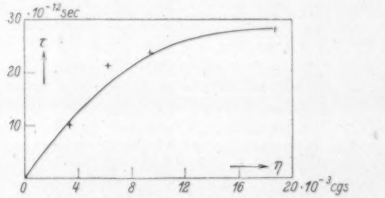


Fig. 6. Relaxationszeiten von o-$C_6H_4Cl_2$ als Funktion der Zähigkeiten der Lösungsmittel.

Lösungen ein wenig nach oben aus der Reihe fällt. Die Zähigkeit, die für das rotierende polare Molekül maßgebend ist (molekulare Zähigkeit), muß sich demnach doch von der makroskopisch bestimmten unterscheiden. Je größer die letztere, desto stärker die Abweichung. Beide

[1]) Die damals durch vorläufige Messungen ganz roh bestimmten Relaxationszeiten zeigten schon den gleichen Gang mit der Zähigkeit, nur waren ihre Absolutwerte kleiner als die genaueren der Tabelle VII hier. Die Abweichung rührt zum Teil von der größeren Unsicherheit der früheren Spannungsmessung her, auf die damals auch nachdrücklichst hingewiesen worden ist. Vor allem aber lag die Ursache im undichten Gefäßverschluß, den in jener behelfsmäßigen Apparatur noch ein gewöhnlicher Hahn ohne Schmiermittel bildete.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: J. Henrion, Bull. Soc. Roy. Sciences de Liége 1936, S. 21, findet unter ähnlichen Bedingungen eine andere Relaxationszeit für o-Dichlorbenzol in Benzol, nämlich $15{,}4 \cdot 10^{-12}$ sec, und gibt dafür eine Genauigkeit von ± 2 Proz. an. Obgleich er seiner Fehlerangabe nichts beifügt, dürfte sie doch nur für die Relativwerte gedacht sein. Die folgende Überlegung mag das mit begründen: Die Änderungen, welche entstehen können durch

1. Spannungskorrektur,
2. Gefäßverlustkorrektur,
3. Extrapolation auf unendliche Verdünnung,
4. Bestimmung des Ausdehnungsfaktors,

sind bei Henrion sicher von derselben Größenordnung wie die in der vorliegenden Arbeit angegebenen (vgl. Kap. III und IV b!); denn er übernahm das Prinzipielle der hier geschilderten Meßanordnung. Er hat aber diese 4 Korrekturen nicht berücksichtigt. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, daß seine Messungen mindestens nicht genauer sind als die hier angeführten, also auch bei ihm ein Fehler von 20 Proz. für die Absolutwerte möglich ist. Demnach wird man die Abweichung von dem obigen Ergebnis gut auf Meßfehler zurückführen können, die ja besonders durch die Spannungsmessung bei so hohen Frequenzen leider noch eine beträchtliche Unsicherheit in die Absolutwerte der Relaxationszeiten tragen.

stimmen sie wahrscheinlich bei sehr kleinen Werten überein.

Der Molekülradius, der sich aus η errechnet, bleibt deshalb nicht konstant. Für ihn ergibt sich ein größter Wert aus den Benzolmessungen zu $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm, ein kleinster aus den Dekalinlösungen mit $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm.

Es liegt nun ganz in Richtung der beobachteten Abweichung, wenn sowohl Goldammer (18) als auch Oncley und Williams (19) aus Dispersionsmessungen in sehr zähen Lösungsmitteln wesentlich kleinere innere Zähigkeiten folgern müßten, als die makroskopischen Bestimmungen ergeben hatten.

Auch Jackson (17) rechnete aus seinen Verlustmessungen selbst für festes Paraffinwachs nur eine Zähigkeit aus, die nicht größer war als die des Rizinusöles, obgleich man doch für feste Stoffe viel höhere Werte erwartet hätte.

Es scheint aber eine Reihe von Arbeiten (20, 21, 22), die bei Dispersions- oder Absorptionsmessungen beste Proportionalität zwischen τ und der gewöhnlichen Viskosität fanden, ganz entschieden gegen solche Folgerungen, gegen die Beobachtungen dieses Kapitels überhaupt zu sprechen. Die Klärung dieses scheinbaren Widerspruches führt sofort zu einem neuen Ergebnis. In all den zuletzt angeführten Arbeiten wurde die Zähigkeit variiert durch Änderung der Temperatur, also durch eine Beeinflussung der Molekülbewegung. Die hier vorliegende Untersuchung dagegen wechselte zum gleichen Zweck das Lösungsmittel und damit die Molekülart. Wenn nun nach der ersteren Methode gewonnene Ergebnisse die Erwartungen der Theorie erfüllten, so beweist das wohl einen richtigen Aufbau der Formel (2) hinsichtlich der Größen η und T. Die Abweichungen aber, auf die der letztere Weg führte, deuten auf einen Einfluß der speziellen Molekülart des Lösungsmittels hin, der sich auf makroskopische und molekulare Zähigkeit verschieden auswirkt und mit der ersteren Methode nicht festgestellt werden kann.

Es liegt nahe und ist zuweilen auch schon vermutet worden (19, 23), daß er von der Form und vielleicht auch von der Größe der unpolaren Moleküle herrühren könnte. Tatsächlich müßten ja beide Eigenschaften in ihrer Auswirkung unmerkbar bleiben, wenn man die Zähigkeit nur mit der Temperatur variiert und dann ihre Änderung mit derjenigen der Relaxationszeit vergleicht. Nun, für die Molekülgröße liefert das Molvolumen V_m, das sich aus Molgewicht und Dichte für das Lösungsmittel ergibt, ein grobes Kriterium. Es zeigte sich, daß schon der Quotient $\frac{\eta}{V_m}$ als Funktion der makroskopischen Viskosität η eine ganz ähnliche Kurve durchlief wie τ in Figur 6. Das läßt offenbar erwarten, daß ein Ausdruck von der Form $C\frac{\eta}{v}$ der molekularen Zähigkeit besser entsprechen wird als η allein. (C ist eine Konstante, v das Volumen eines Lösungsmittelmoleküls.) Die Vermutung kann am einfachsten geprüft werden, indem man einmal τ gegen den Quotienten $\frac{\eta}{V_m}$ aufträgt. Figur 7 zeigt im Vergleich zu Figur 6, daß man sich dann deutlich einer Geraden nähert. Darin liegt aber schon eine Bestätigung unserer Erwartung; denn die Reduktion der gewöhnlichen Zähigkeit auf konstantes Molvolumen scheint demnach wirklich einen störenden Faktor auszuschalten. Wenn dabei in Figur 7 die Näherung an die Gerade noch nicht sehr ideal erscheinen mag, so können die restlichen Unregelmäßigkeiten der

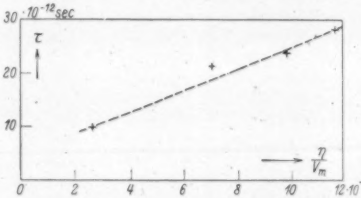


Fig. 7. Relaxationszeiten von o-$C_6H_4Cl_2$ als Funktion der auf konstantes Molvolumen reduzierten Zähigkeiten der Lösungsmittel.

Meßpunkte wohl auf Einflüsse anderer molekularer Eigenschaften hindeuten, die außerdem noch berücksichtigt werden müßten. Ob sie etwa von der Form oder Bauweise der Lösungsmittelmoleküle ausgehen, läßt sich jedenfalls hier nicht erkennen. Auch die beachtliche Tatsache, daß die Gerade anscheinend nicht durch den Nullpunkt läuft, bleibt noch zu klären.

Insgesamt darf man aus den beiden letzten Figuren vielleicht entnehmen, daß zwischen makroskopischer und molekularer Zähigkeit ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht, in dem unter anderem das Volumen des unpolaren Lösungsmittelmoleküls ein wesentliches Bindeglied zu sein scheint.

Sicher ließen sich zu all diesen letzteren Tatsachen bestimmte Bilder und theoretische Begründungen konstruieren. Doch erscheint es mir verfehlt, wollte man schon jetzt aus so wenigen Einzelergebnissen weitere Schlüsse ziehen. Und so sei auch die Verknüpfung der beiden Zähigkeiten durch das Molekülvolumen des Lösungsmittels lediglich als beobachtete Einzelheit und zugleich als Anregung für weitere Untersuchungen am Ende dieses letzten Kapitels erwähnt.

V. Zusammenfassung.

Verlustmessungen an verdünnten Lösungen polarer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln prüften den Zusammenhang zwischen Hochfrequenzverlust und molekularen Eigenschaften, den die Formeln der Dipoltheorie beschreiben. Mit der kalorimetrischen Methode von Harms und bei einer Wellenlänge von 3,82 m konnten dabei die Voraussagen der Theorie größtenteils bestätigt werden.

Untersuchungen an den drei Dichlorbenzolen zeigten, daß der Hochfrequenzverlust dem Quadrat des Dipolmomentes direkt proportional ist.

Die für unendliche Verdünnung extrapolierten Verluste der drei normalen Alkohole $C_5H_{11}OH$, $C_8H_{17}OH$ und $C_{16}H_{33}OH$ wuchsen wie die Zahl ihrer C-Atome. Ein vierter Alkohol, $C_6H_{13}OH$, fiel aus dieser Reihe heraus.

An Lösungen von o-Dichlorbenzol in Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Dekalin konnte im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Alkoholmessungen gezeigt werden: Das Stokessche Reibungsgesetz für rotierende Kugeln bleibt bei der Darstellung der Relaxationszeit wirklich noch auf molekulare Verhältnisse anwendbar, wenn man eine innere Zähigkeit einführt, die sich von der makroskopisch bestimmten unterscheidet. In unpolaren Flüssigkeiten scheint diese molekulare Zähigkeit hauptsächlich eine Funktion der gewöhnlichen Viskosität und des Molekülvolumens zu sein.

Zum Schluß darf ich noch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. P. Debye, für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre stete Förderung meinen Dank aussprechen.

Auch Herrn Dr. Horst Müller und Herrn W. Hasel danke ich für manchen wertvollen Ratschlag.

VI. Literaturverzeichnis.

1) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 267, 1897; Wiedem. Ann. **64**, 131, 1898.
2) K. W. Wagner, Archiv f. Elektrot. **2**, 371, 1914.
3) P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.
4) E. Schrödinger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1167, 1913.
5) P. Debye, Physik. Zeitschr. **35**, 101, 1934.
6) F. Harms, Ann. d. Phys. **5**, 565, 1901.
7) J. Malsch, Ann. d. Phys. (5), **12**, 865, 1932.
8) A. Dennhardt, Zeitschr. f. Hochfrequenzt. **35**, 212, 1930.
9) H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933.
10) H. Haase, Physik. Zeitschr. **35**, 68, 1934.
11) K. Krause, Physik. Zeitschr. **35**, 684, 1934.
12) J. Malsch, Ann. d. Phys. **19**, 707, 1934.
13) S. Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927.
14) W. T. Szymanowski, Journ. of Chem. Phys. **1**, 809, 1933.
15) H. A. Stuart, Molekülstruktur, J. Springer, Berlin, 1934.
16) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 1935; **36**, 193, 1935.
17) W. Jackson, Proc. of the Roy. Soc. **150**, 197, 1935.
18) R. Goldammer, Physik. Zeitschr. **33**, 361, 1932.
19) J. L. Oncley u. J. W. Williams, Phys. Rev. **43**, 341, 1933.
20) P. Girard u. P. Abadie, C. R. **200**, 1187, 1935.
21) D. W. Kitchin u. H. Müller, Phys. Rev. **32**, 979, 1928.
22) H. Rieche, Dissertation, Braunschweig, 1935.
23) J. L. Snoek, Faraday-Soc., general discussion 1934, S. 695.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 26. Mai 1936.)

Das Problem der Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen.

Von H. O. Kneser und O. Gauler.

Bei einer raschen Zustandsänderung stellt sich das Gleichgewicht eines teilweise dissoziierten Gases mit einer gewissen Verzögerung auf den neuen Zustand ein. Daher ist zu erwarten, daß bei der Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen gewisse Anomalien auftreten. Denn bei niedrigen Frequenzen (langsamen periodischen Zustandsänderungen) wird das Gleichgewicht dem jeweiligen Momentanzustand ohne merkliche Verzögerung folgen, während es bei sehr hohen praktisch unverändert bleiben wird. Die adiabatische Kompressibilität und damit die Schallgeschwindigkeit wird im einen Fall einen anderen Wert haben als im anderen.

Der Effekt ließ sich, bevor man mit Ultraschall arbeitete, nicht nachweisen. Seither hat man sichere Anzeichen für sein Vorhandensein gefunden, aber auch einsehen müssen, daß er wesentlich komplizierterer Art ist als oben angedeutet, und daß er durch die von Einstein [1][1]) entworfene Theorie nicht erschöpfend dargestellt wird. Es hat sich bekanntlich herausgestellt, daß auch in nicht dissoziierten Gasen durch die verzögerte Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden einerseits und den Schwingungsfreiheitsgraden andererseits, mit anderen Worten infolge der endlichen Einstelldauer der Schwingungswärme Schalldispersion — die stets mit Schallabsorption zusammengeht — auftritt. Dieser

1) Bezieht sich stets auf das Literaturverzeichnis S. 684.

Effekt ist natürlich auch in teilweise dissoziierten Gasen, die stets eine erhebliche Schwingungswärme besitzen, zu erwarten. Beide Effekte sind durchaus nicht unabhängig voneinander und ihr Zusammenwirken keineswegs übersichtlich, so daß eine fruchtbare Diskussion der zahlreichen Messungen in teilweise dissoziiertem Stickstofftetroxyd (N_2O_4) bisher nicht durchzuführen war. Diese Lücke soll die vorliegende Arbeit ausfüllen[1]).

Über die Beschaffenheit des Gases, für welches wir die nachstehenden Rechnungen durchführen, müssen einige Annahmen gemacht werden:

1. Die Dissoziationsreaktion sei vom Typus: $J_2 \rightleftarrows J + J$.
2. Die Freiheitsgrade der translatorischen und rotatorischen Bewegung seien stets voll angeregt.
3. Es sei $N_0 \gg N_1 \gg \sum_2^\infty N_n$, wenn N_n die Besetzungszahl des $n$ten Niveaus der innermolekularen Schwingung bedeutet.
4. Die Abweichungen vom idealen Gaszustand sollen zu vernachlässigen sein.

Die Schallwelle wird als linear und sinusförmig vorausgesetzt.

Wir verwenden folgende Bezeichnungen: x für die Koordinate senkrecht zur Wellenebene; f, ω, λ für Fortpflanzungsgeschwindigkeit, Kreisfrequenz und Wellenlänge der Schallwelle; p, v, ϱ für Druck, Volumen und Dichte des Gases; $\pi = \Delta p$; $\delta = \Delta \varrho$; t für die Zeit.

Man gelangt zu einer Dispersionsformel $f = f(\omega)$, indem man π/δ aus thermodynamischen Beziehungen bestimmt unter Hinzufügung je einer Annahme über den Dissoziations- und Anregungsvorgang. Wir werden daher zunächst f und μ mit Hilfe der für den Schall geltenden Bewegungsgleichungen durch π/δ darstellen. Aus $p \cdot v = \text{const}$ läßt sich leicht ableiten[2]):

$$\frac{\pi}{\delta} = \frac{1}{\varrho}\left(p - \frac{\Delta(pv)}{\Delta v}\right). \tag{1}$$

Aus der (Eulerschen) Differentialgleichung der Bewegung für eine ebene Welle und dem Erhaltungssatz ergibt sich mit den für Schallvorgänge üblichen und erlaubten Vernachlässigungen[3]):

$$\frac{\pi}{\delta} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big/ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{2}$$

wobei u die Elongation eines Gasteilchens in Richtung x ist. π und δ haben wir als lineare, gedämpfte Wellen der gleichen Frequenz, Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Dämpfung (β) anzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} \pi &= \pi_0 \cdot e^{-\beta x} \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{x}{f}\right) + i\psi} \\ \delta &= \delta_0 \cdot e^{-\beta x} \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{x}{f}\right)} \end{aligned}\right| \tag{3}$$

Da für u ein ganz entsprechender Ansatz zu machen ist, wird die rechte Seite von (2) gleich $-\omega^2 \Big/ \left(-\beta - \frac{i\omega}{f}\right)^2$. Durch Einsetzen von (3) in (2) ergibt sich dann

$$-\frac{1}{f} + i\,\frac{\beta}{\omega} = \sqrt{\frac{\delta_0}{\pi_0}} \cdot e^{-i\frac{\psi}{2}} \tag{4}$$

und wir gewinnen durch Gleichsetzen der reellen und imaginären Teile:

$$f = \sqrt{\frac{\pi_0}{\delta_0}} \cdot \frac{1}{\cos\frac{\psi}{2}} \tag{5}$$

$$\beta = \omega \sqrt{\frac{\delta_0}{\pi_0}} \cdot \sin\frac{\psi}{2} = \frac{2\pi}{\lambda}\,\operatorname{tg}\frac{\psi}{2}, \tag{6}$$

wobei wegen (3) und (4)

$$\frac{\pi_0}{\delta_0} = \left|\frac{\pi}{\delta}\right| \quad \text{und} \quad \psi = \operatorname{arctg}\left[\Im\left(\frac{\pi}{\delta}\right) \Big/ \Re\left(\frac{\pi}{\delta}\right)\right] \text{ ist.}$$

Als Absorptionskoeffizient (kurz „Absorption“) sei die Größe μ bezeichnet, definiert durch:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu\frac{x}{\lambda}} \tag{7}$$

(I_x und I_0 Intensität der Schallwelle an der Stelle x bzw. 0). Da die Intensität einer Welle proportional dem Quadrat ihrer Amplitude ist, erhalten wir gemäß den Ansätzen (3):

$$\mu = -\frac{\lambda}{x} \ln I_x / I_0 = \frac{\lambda}{x} \cdot 2\beta x = 4\pi \operatorname{tg}\frac{\psi}{2}, \tag{8}$$

wofür bei nicht zu starker Dämpfung $\left(\operatorname{tg}\frac{\psi}{2} \ll 1\right)$

$$\mu \approx 2\pi \operatorname{tg}\psi = 2\pi \cdot \Im\left(\frac{\pi}{\delta}\right) \Big/ \Re\left(\frac{\pi}{\delta}\right) \tag{8'}$$

geschrieben werden kann. Unter der gleichen Voraussetzung wird

$$f^2 \approx \frac{\pi_0}{\delta_0} = \left|\frac{\pi}{\delta}\right|. \tag{5'}$$

Aus der Zustandsgleichung, dem ersten Hauptsatz und je einer „Reaktionsgleichung“ für den Dissoziations- und Anregungsvorgang läßt sich nun ein (komplexer und frequenzabhängiger) Ausdruck für $\Delta(pv)/\Delta v$ aufstellen und daraus mit Hilfe von (5) und (8) die Dispersions- und Absorptionsformel berechnen.

1) Eine anschauliche Darstellung der Vorgänge, welche Schalldispersion und -absorption verursachen, findet sich bei H. O. Kneser [10].

2) Vgl. z. B. E. Großmann, Handb. d. Exp.-Physik, Bd. 17 I, S. 502.

3) Vgl. A. Einstein [1], Gleichung (1), (2) und (7).

Das Gas enthalte n_1 Grammatome J, n_2 Mole J_2, n_2^0 Mole J_2^0 (nicht angeregte Moleküle), n_2' Mole J_2' (angeregte Moleküle) und n Mole J_2 und J zusammen. Demnach ist:

$$n = n_1 + n_2 \tag{9}$$

$$n_2 = n_2^0 + n_2' \tag{9'}$$

und, da die Summe aller — dissoziierten und assoziierten — Atome konstant ist:

$$n_1 + 2n_2 = \text{const} \tag{9''}$$

Wegen der Annahme 3 (S. 678) haben wir

$$\frac{n_2^0}{n_2} \approx 1 \quad \text{und} \quad \frac{n_2'}{n_2} \ll 1. \tag{10}$$

Im folgenden benützen wir die Bezeichnungen:

C_1 bzw. C_2 für die Molwärme von J bzw. J_2 ohne den Beitrag der innermolekularen Schwingung (Schwingungswärme).

$\overline{C}$ für die entsprechende Größe für das Gasgemisch $= \dfrac{n_1 C_1 + n_2 C_2}{n_1 + n_2}$.

C_i für die Schwingungswärme pro Mol J_2.

C für die gesamte Molwärme von J_2: $C = C_2 + C_i$.

$\overline{\mathfrak{C}}$ für die gesamte Molwärme des Gasgemisches $= \dfrac{n_1 C_1 + n_2 C}{n_1 + n_2}$.

D bzw. E für die Dissoziations- bzw. Anregungsenergie pro Mol (letztere also gleich Loschmidtzahl mal Schwingungsquant).

Sämtliche Größen beziehen sich auf konstantes Volumen.

Aus der Zustandsgleichung $pv = nRT$ ergibt sich[1])

$$\Delta(pv) = n \cdot R \cdot \Delta T - R \cdot T \cdot \Delta n_2. \tag{11}$$

Der erste Hauptsatz liefert unter der Annahme adiabatischer Zustandsänderung für die Änderung ΔU, die die innere Energie U bei der Temperaturerhöhung ΔT erfährt:

$$U = -p\Delta v = n\overline{C}\Delta T - D\Delta n_2 + E\Delta n_2'. \tag{12}$$

Für den Zerfall von J_2 bestehen die Möglichkeiten:

1. Zusammenstoß von J_2 mit J_2.
2. Zusammenstoß von J_2 mit J.
3. Spontaner Zerfall.
4. Energieeinstrahlung.

Die Anzahl der zerfallenden Mole pro sec und cm³ ist in jedem der vier Fälle oder auch, wenn ihrer mehrere in Betracht kommen, sicher proportional n_2/v. Wir setzen sie daher gleich $k_2 n_2/v$ und lassen die Möglichkeit offen, daß k_2 noch proportional den Konzentrationen n_2/v oder n_1/v (Fall 1 oder 2) oder konzentrationsunabhängig ist (Fall 3 und 4). Bei diesem Ansatz ist nicht berücksichtigt, daß wahrscheinlich angeregte Moleküle eher zerfallen als unangeregte. Jedoch würde nur, wenn der Unterschied sehr groß wäre, der Ansatz merklich falsch sein, da nur dann die geringe Zahl angeregter Moleküle einen erheblichen Beitrag zur Zahl der zerfallenden liefern könnte.

Neubildung von J_2 kann nur eintreten, wenn zwei Atome J zusammentreffen. Wir setzen daher die Zahl der pro sec und cm³ neugebildeten Mole J_2 gleich $k_1(n_1/v)^2$ und lassen wiederum die Möglichkeit offen, daß k_1 proportional der Konzentration irgendeiner Molekül- oder Atomart ist, was einem im Dreierstoß sich vollziehenden Assoziationsprozeß entsprechen würde.

Für die Änderung der Molzahl J_2 pro sec und cm³ erhalten wir aus diesen beiden Ansätzen

$$\frac{1}{v}\frac{dn_2}{dt} = k_1\left(\frac{n_1}{v}\right)^2 - k_2\left(\frac{n_2}{v}\right) \tag{13}$$

(Reaktionsgleichung). Auf dem von Einstein beschrittenen Weg ergibt sich hieraus für eine harmonisch von der Zeit abhängige Zustandsänderung[1]):

$$n_2\frac{D}{RT^2}\Delta T + \left(1 + 4\frac{n_2}{n_1} + i\frac{\omega}{k_2}\right)\Delta n_2 + \frac{n_2}{v}\Delta v = 0. \tag{14}$$

Die Anregung sowohl wie die Abregung[2]) des J_2-Moleküls muß als Folge von Zusammenstößen angesehen werden, bei denen Translations- oder Rotationsenergie in Schwingungsenergie umgesetzt wird. Ebenso wie bei der Dissoziation lassen wir es auch hier dahingestellt, ob ein Zusammenstoß $J_2^0 + J_2$ oder $J_2^0 + J$ zur Anregung bzw. $J_2' + J_2$ oder $J_2' + J$ zur Abregung führt, und welcher Zusammenstoß größere Anregungs- bzw. Abregungsmöglichkeit bietet. Wir machen also analog (vgl. linke Spalte) die Ansätze:

Anzahl der pro sec und cm³ neu angeregten Mole: $k' n_2^0/v$;

Anzahl der pro sec und cm³ neu abgeregten Mole: $k n_2'/v$.

k' und k hängen dabei sicher von den Konzentrationen n_1/v und n_2/v ab. Als Reaktionsgleichung für die Anregung folgt:

$$\frac{1}{v}\frac{dn_2'}{dt} = k'\frac{n_2}{v} - k\frac{n_2'}{v}. \tag{15}$$

1) Vgl. A. Einstein [1], Gleichung (13).

1) Die entsprechende Gleichung (17) bei Einstein [1] geht in die unsrige über, wenn man sie (in der dort verwandten Bezeichnungsweise) mit $1/\varkappa = n_1 V/n_2^2$ erweitert.

2) Das anfechtbare Wort möge hier der Kürze halber für den Vorgang der Rückkehr aus dem angeregten in den Normalzustand gebraucht werden.

In ganz analoger Weise wie (14) aus (13) folgt hieraus[1]):

$$n_2 \frac{C_i}{E} \Delta T - \left(1 + i\frac{\omega}{k}\right) \Delta n_2' = 0, \qquad (16)$$

wobei C_i nach der statistischen Mechanik gleich $E^2/RT^2 \cdot n_2'/n_2^0$ ist (n_2' und n_2^0 Gleichgewichtswerte).

Aus den vier Gleichungen (11), (12), (14) und (16) gelingt es, $\frac{\Delta(pv)}{\Delta v}$ eine Darstellung zu geben, in der die Variationen Δn_2, $\Delta n_2'$, ΔT und Δv nicht mehr auftreten. Benutzt wird dabei nur die Zustandsgleichung $pv = RTn$, um v in (14) zu eliminieren, sowie die Beziehungen von S. 679 für $\bar{C}$ und $\bar{\mathfrak{C}}$. Mit (2) ergibt sich dann:

$$\frac{\pi}{\delta} = \frac{p}{\varrho}\left(1 + \frac{\mathfrak{A} + R\frac{\omega^2}{k k_2} + i\left(A\frac{\omega}{k} + R\frac{\omega}{k_2}\right)}{\mathfrak{B} - \bar{C}\frac{\omega^2}{k k_2} + i\left(B\frac{\omega}{k} + \bar{\mathfrak{C}}\frac{\omega}{k_2}\right)}\right), \qquad (17)$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \left(2\frac{D}{T} - \bar{\mathfrak{C}}\right)\frac{n_2}{n} + R\left(1 + 4\frac{n_2}{n_1}\right) \\ A &= \left(2\frac{D}{T} - \bar{C}\right)\frac{n_2}{n} + R\left(1 + 4\frac{n_2}{n_1}\right) \\ \mathfrak{B} &= \frac{D^2}{RT^2}\frac{n_2}{n} + \bar{\mathfrak{C}}\left(1 + 4\frac{n_2}{n_1}\right) \\ B &= \frac{D^2}{RT^2}\frac{n_2}{n} + \bar{C}\left(1 + 4\frac{n_2}{n_1}\right) \end{aligned}\right| \qquad (18)$$

Führt man den Dissoziationsgrad $\alpha = n_1/(n_1 + 2n_2)$ ein, so tritt $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ an die Stelle von $\frac{n_2}{n}$ und $\frac{2-\alpha}{\alpha}$ an die Stelle von $\left(1 + 4\frac{n_2}{n_1}\right)$.

Zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit und -absorption benützen wir die in guter Annäherung[1]) gültigen Formeln (5′) und (8′):

$$f^2 = \frac{p}{\varrho}\sqrt{\frac{\left[\mathfrak{A} + \mathfrak{B} - (R + \bar{C})\frac{\omega}{k}\frac{\omega}{k_2}\right]^2 + \left[(A + B)\frac{\omega}{k} + (R + \bar{\mathfrak{C}})\frac{\omega}{k_2}\right]^2}{\left[\mathfrak{B} - \bar{C}\frac{\omega}{k}\frac{\omega}{k_2}\right]^2 + \left[B\frac{\omega}{k} + \bar{\mathfrak{C}}\frac{\omega}{k_2}\right]^2}} \qquad (19)$$

$$\mu = 2\pi\omega \frac{\left(\frac{A}{k} + \frac{R}{k_2}\right)\left(\mathfrak{B} - \bar{C}\frac{\omega}{k}\frac{\omega}{k_2}\right) - \left(\frac{B}{k} + \frac{\bar{\mathfrak{C}}}{k_2}\right)\left(\mathfrak{A} - R\frac{\omega}{k}\frac{\omega}{k_2}\right)}{\left(\mathfrak{A} + \mathfrak{B} - (R + \bar{C})\frac{\omega}{k}\frac{\omega}{k_2}\right)\left(\mathfrak{B} - \bar{C}\frac{\omega}{k}\frac{\omega}{k_2}\right) + \left(\frac{A + B}{k} + \frac{R + \bar{\mathfrak{C}}}{k_2}\right)\left(\frac{B}{k} + \frac{\bar{\mathfrak{C}}}{k_2}\right)\omega^2}. \qquad (20)$$

Für sehr kleine bzw. sehr große Frequenzen ($\omega \to 0$ bzw. $\omega \to \infty$) strebt die Schallgeschwindigkeit den Werten zu:

$$\left.\begin{aligned} f_0 &= \sqrt{\frac{p}{\varrho}\left(1 + \frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}}\right)} \\ f_\infty &= \sqrt{\frac{p}{\varrho}\left(1 + \frac{R}{\bar{C}}\right)}. \end{aligned}\right| \qquad (21)$$

Aus (19) und (20) ergeben sich sofort die Dispersions- und Absorptionsformeln für die folgenden drei Spezialfälle:

α: für ein nicht dissoziiertes Gas, bei dem also keine Moleküle zerfallen, so daß $k_2 = 0$ und wegen $n_2 = n$ und $n_1 = 0$, $\bar{\mathfrak{C}} = C$ und $\bar{C} = C_2$ zu setzen ist.

β: für ein teilweise dissoziiertes Gas, dessen Schwingungswärme so schnell angeregt wird, daß diese nur bei sehr viel höheren als den betrachteten Frequenzen Dispersion und Absorption hervorruft; d. h. alle Glieder mit dem Faktor $\frac{\omega}{k}$ können vernachlässigt werden.

γ: für ein teilweise dissoziiertes Gas, dessen Dissoziationsgleichgewicht sich so schnell einstellt, daß Dispersion und Absorption nur bei sehr hohen Frequenzen bewirkt werden; d. h. Glieder mit $\frac{\omega}{k_2}$ werden vernachlässigt.

Die Dispersions- und Absorptionskurven sind in allen drei Fällen vom gleichen Typus, den Fig. 1 wiedergibt, aus welcher auch die Bedeutung der charakteristischen Größen μ_m und ω_m zu ersehen ist. Die Formeln und charakteristischen Größen (für den Fall α im folgenden durch einen Strich, für β durch den Index D, für γ

1) Bei A. J. Rutgers [6] findet man die Rechnung durchgeführt.

1) Wie groß der dadurch bewirkte Fehler ist, wird später für einen speziellen Fall (N_2O_4; vgl. S. 682) abgeschätzt werden.

durch den Index A gekennzeichnet), sind in Tabelle I zusammengestellt[1]).

Zur Diskussion der Überlagerung beider Dispersionseinflüsse halten wir uns an die Verhältnisse für Stickstofftetroxyd. Andere Gase auf

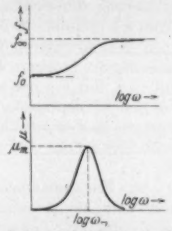


Fig. 1. Dispersions- und Absorptionskurve für die Spezialfälle (qualitativ).

den Dissoziationseinfluß hin zu untersuchen, erscheint wenig sinnvoll, da bei erreichbaren Temperaturen die Dissoziationsgrade stets zu klein sind, um eine meßbare Dispersion hervorrufen zu können.

Der Dissoziationsvorgang ist hier zwar insofern von dem unseren Überlegungen zugrunde gelegten Typus, als das N_2O_4 in zwei gleiche Teile zerfällt; jedoch besitzen sicherlich auch die Zerfallsprodukte Schwingungswärme von endlicher Einstelldauer. Trotzdem werden wir unsere Formeln auf dies Beispiel anwenden, da auf jeden Fall der Anregungseinfluß klein ist im Vergleich zum Dissoziationseinfluß.

Die spezifischen Wärmen (bei konstantem Volumen) von NO_2 und N_2O_4 sind nicht genau bekannt. Man kann aber[1]) mit einiger Sicherheit die folgenden Grenzwerte für $T = 280°$ abs. angeben:

$$6\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}} \leqq C_{NO_2} \leqq 8\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$$

$$10\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}} \leqq C_{N_2O_4} \leqq 16\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}}.$$

Ob N_2O_4 die geforderten Eigenschaften 3 und 4 (S. 678) besitzt, ist demnach keineswegs sicher. Trotzdem wollen wir auch über dieses Bedenken hinweggehen, da die Größe der Schwingungswärme für die Eigenart der Überlagerung der beiden Einflüsse nicht von maßgeblicher Bedeutung ist.

Tabelle I.

Fall α:

$$f'^2 = \frac{p}{\varrho}\sqrt{\frac{(R+C)^2k^2+(R+C_2)^2\omega^2}{C^2k^2+C_2^2\omega^2}}; \quad \mu' = 2\pi RC_i\,\frac{k\omega}{C(R+C)k^2+C_2(R+C_2)\omega^2}$$

$$f_0'^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1+\frac{R}{C}\right); \quad f_\infty'^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1+\frac{R}{C_2}\right); \quad \mu'_m = \frac{\pi RC_i}{\sqrt{C(R+C)C_2(R+C_2)}}; \quad \omega'_m = \sqrt{\frac{C(R+C)}{C_2(R+C_2)}}\cdot k$$

Fall β:

$$f_D^2 = \frac{p}{\varrho}\sqrt{\frac{(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})^2k_2^2+(R+\overline{\mathfrak{C}})^2\omega^2}{\mathfrak{B}^2k_2^2+\overline{\mathfrak{C}}^2\omega^2}}; \quad \mu_D = 2\pi(R\mathfrak{B}-\overline{\mathfrak{C}}\mathfrak{A})\,\frac{k_2\omega}{\mathfrak{B}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})k_2^2+\overline{\mathfrak{C}}(R+\overline{\mathfrak{C}})\omega^2}$$

$$f_{D0}^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1+\frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}}\right); \quad f_{D\infty}^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1+\frac{R}{\overline{\mathfrak{C}}}\right); \quad \mu_{Dm} = \frac{\pi(R\mathfrak{B}-\overline{\mathfrak{C}}\mathfrak{A})}{\sqrt{\mathfrak{B}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})\overline{\mathfrak{C}}(R+\overline{\mathfrak{C}})}}; \quad \omega_{Dm} = \sqrt{\frac{\mathfrak{B}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})}{\overline{\mathfrak{C}}(R+\overline{\mathfrak{C}})}}\cdot k_2$$

Fall γ:

$$f_A^2 = \frac{p}{\varrho}\sqrt{\frac{(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})^2k^2+(A+B)^2\omega^2}{\mathfrak{B}^2k^2+B^2\omega^2}}; \quad \mu_A = 2\pi(A\mathfrak{B}-\mathfrak{A}B)\,\frac{k\omega}{\mathfrak{B}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})k^2+B(A+B)\omega^2}$$

$$f_{A0}^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1+\frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}}\right); \quad f_{A\infty}^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1+\frac{A}{B}\right); \quad \mu_{Am} = \frac{\pi(A\mathfrak{B}-\mathfrak{A}B)}{\sqrt{\mathfrak{B}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})B(A+B)}}; \quad \omega_{Am} = \sqrt{\frac{\mathfrak{B}(\mathfrak{A}+\mathfrak{B})}{B(A+B)}}\,k.$$

Wir nehmen die folgenden thermischen Daten (für 280° abs.) an, die als gut gesichert gelten dürften (vgl. [9]): $D = 14000$ cal; $\alpha = 0{,}1$[2]); $p/\varrho = 3 \cdot 10^8$ cm^2 sec^{-2}; $\overline{C} = 5$ cal Grad^{-1} mol^{-1} und $\overline{\mathfrak{C}} = 10$ cal Grad^{-1} mol^{-1}.

Um die Lage der Kurve auf der Abszissenachse festzulegen, mit anderen Worten um diese beziffern zu können, wählen wir willkürlich $k_2 = 10^4$ sec^{-1}. Hinsichtlich der Einstelldauer der Schwingungswärme unterscheiden wir drei Fälle: I: $k = 0{,}1\,k_2$; II: $k = k_2$; III: $k = 10\,k_2$.

1) Die Grenzwerte f_∞ sind so zu verstehen, daß im Fall β $k_2 \ll \omega \ll k$, im Fall γ $k \ll \omega \ll k_2$ ist. — Die Formeln der Tabelle I wurden zum Teil bereits früher abgeleitet: vgl. [1], [4], [5] und [6].

2) Der Wert von α ist aus rechentechnischen Gründen mit dem runden Wert 0,1 etwas zu klein angesetzt, so daß gegenüber den wahren Verhältnissen der Dissoziationseinfluß in Fig. 2 etwas zu klein erscheint.

1) Wir schließen uns hierin den Annahmen von Richards und Reid [7] an.

Den in Fig. 2 dargestellten Dispersions- und Absorptionskurven liegen die Formeln (5′) und (8′) zugrunde. In den Gebieten starker Dispersion und Absorption wird diese merklich fehlerhaft, da bei der hier erheblichen Phasenverschiebung $\cos\frac{\psi}{2}$ nicht mehr = 1 und $\operatorname{tg}\frac{\psi}{2}$ nicht mehr $= \frac{1}{2}\operatorname{tg}\psi$ gesetzt werden darf. In diesen Bereichen ist die Berechnung nach (8) und (11) durchgeführt[1]).

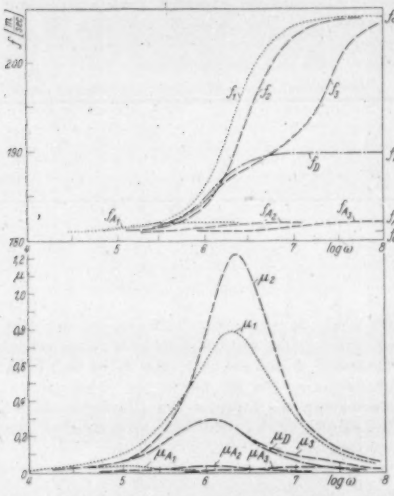


Fig. 2. Dispersions- und Absorptionskurven für N_2O_4: Teileinflüsse und ihre Überlagerung für drei Werte $k_2 : k$ berechnet.

Außer den Dispersions- und Absorptionskurven für die angegebenen drei Fälle I, II und III, die mit f_1, f_2, f_3, μ_1 usw. bezeichnet sind, enthält die Fig. 2 die Kurven der Teileinflüsse in entsprechender Weise bezeichnet. Die D-Kurve ist die gleiche für alle drei Fälle, da ein fester k_2-Wert angenommen wurde.

Die Kurven zeigen unmittelbar, daß der Dissoziationseinfluß weit stärker ist als der Anregungseinfluß. Ferner, daß bei der Überlagerung beider Einflüsse die Dispersionsstufe $\Delta f = f_\infty - f_0$ unabhängig von den Einstelldauern und wesentlich größer als die Dispersionsstufe der Teileinflüsse zusammen ist: $\Delta f > \Delta f_{II} + \Delta f_I$. Man bemerkt weiter, daß bei der Überlagerung Dispersionsstufen und Absorptionsmaxima bei höheren Frequenzen liegen als in den Einzelfällen. Dieser Verschiebung ist es zuzuschreiben, daß die Vergrößerung der ersten Stufe nicht darin zum Ausdruck kommt, daß die Dispersionskurve schon in ihrem ersten Teil über der des Teileinflusses mit der größeren Einstelldauer liegt (vgl. f_3 mit f_D, f_1 mit f_{A_1}) und entsprechend erklärt sich bei den Absorptionskurven, daß in der Nähe des ersten Maximums die Absorption kleiner ist als die Summe der Absorptionen bei der Teileinflüsse.

Bisher ist die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bei konstantem Druck und konstanter Temperatur behandelt worden. Betrachtungen über den Einfluß der Temperaturänderung würden sehr unsicher sein, da man von den Reaktionsgrößen k und k_2 nur das Eine mit Sicherheit annehmen kann: daß sie mit steigender Temperatur anwachsen. Ihr Verhalten gegenüber veränderlichem Druck wird dagegen durch ihre Abhängigkeit von den Konzentrationen der Bestandteile des dissoziierten Gases bestimmt. Da auch der Dissoziationsgrad α sich verhältnismäßig einfach durch p ausdrücken läßt, kann die Druckabhängigkeit wenigstens qualitativ diskutiert werden. Es ergibt sich: die Abnahme von α bei wachsendem p bedingt, daß die Dispersionsstufe der Dissoziation kleiner, die der Anregung größer wird.

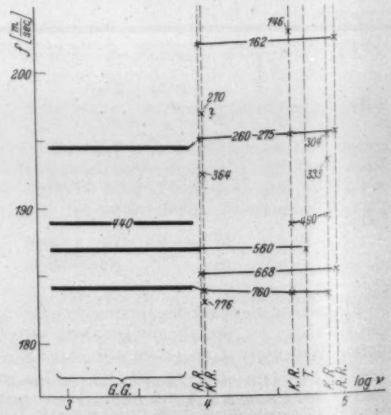


Fig. 3. Schallgeschwindigkeit in N_2O_4: experimentell.

f_0 und f_∞ nehmen mit wachsendem p ab. Das Verhältnis $\omega_{Am} : \omega_{Dm}$ ändert sich etwa

1) Diese Korrektion für f, die bei dem größten vorkommenden Absorptionswert 87 cm sec^{-1} ausmacht, kann bei einem maximalen Fehler von 0,01 Proz. im Wert von f für Absorptionen, die kleiner sind als 0,18, vernachlässigt werden.

proportional dem Druck, wenn k_2 konzentrationsabhängig ist; anderenfalls bleibt es nahezu konstant.

In Fig. 3 sind die in N_2O_4 bei 25° C (für welche Temperatur die zahlreichsten Messungen vorliegen) gemessenen Schallgeschwindigkeitswerte zusammengestellt[1]). Die bei etwa gleichen Drucken gewonnenen Werte sind durch Linien

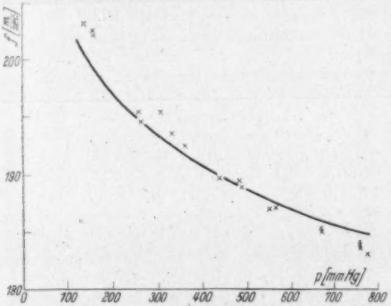


Fig. 4. Schallgeschwindigkeit in N_2O_4 in Abhängigkeit vom Druck; experimentell und berechnet (f_0).

verbunden und die Drucke in mm *Hg* vermerkt. Die Schallgeschwindigkeit erweist sich als nahezu frequenzunabhängig. Der geringe Anstieg nach hohen Frequenzen, den manche Kurven zu zeigen scheinen, kann nicht mit Sicherheit als reell angesehen werden. Alle eingetragenen Schallgeschwindigkeitswerte wären demnach, da wir keinesfalls erwarten dürfen, unterhalb 1 kHz ($\log \nu = 3$) Schalldispersion zu finden, als f_0-Werte aufzufassen und müßten gemäß (21) in einfacher Weise vom Druck abhängen. Fig. 4 zeigt die Werte als Funktion des Druckes dargestellt und gleichzeitig f_0, berechnet nach (21)[2]). Die Abweichungen der Punkte von der Kurve können durchaus durch die Unsicherheit in den Werten der spezifischen Wärmen und besonders durch die Abweichung vom idealen Gaszustand bedingt sein.

Man darf erwarten, Dispersion zu finden bei Ausdehnung der Versuche auf

1. höhere Frequenzen,
2. geringere Drucke, da sich im allgemeinen die Dispersionsgebiete mit abnehmendem Druck nach tieferen Frequenzen verschieben,
3. tiefere Temperaturen, da angenommen werden darf, daß k und k_2 mit sinkender Temperatur stark abnehmen, wobei allerdings auch die Stärke der Dispersion abnimmt.

Zu 1. und 2. ist zu bemerken: nach höheren Frequenzen hin (451 kHz; $\log \nu = 5{,}65$) fanden Richards und Reid [8] tatsächlich starke Dispersion; jedoch besteht Anlaß, die Richtigkeit ihrer Messungen bei diesen Frequenzen zu bezweifeln[1]). Damit werden auch die sehr weitgehenden Schlüsse, die diese Autoren aus den Messungen bei ganz hohen Frequenzen ziehen, hinfällig. Teeter ([9] Tab. III) fand bei hohen Frequenzen (860 kHz) und geringen Drucken (78–131 mm) das Gas praktisch schallundurchlässig (etwa 100mal weniger durchlässig als Luft). Offenbar liegt hier bereits ein Gebiet starker Absorption (und Dispersion) vor. Zur Berechnung von k oder k_2, ja nur zur Entscheidung, ob Anregung oder Dissoziation die Absorption verursacht, reicht diese Angabe natürlich nicht aus.

Zu 3. ist zu bemerken: Bei −10 bis +10° C (100 kHz, 150–453 mm Druck) fand Teeter ([9] Tab. II) ebenfalls starke Absorption, wonach zu vermuten ist, daß bei diesen Temperaturen tatsächlich ein Absorptionsgebiet in den in Fig. 3 dargestellten Frequenzbereich hereinrückt. Das wird bestätigt durch Messungen von Richards und Reid bei 1° C ([8] Tab. IV), die Fig. 5 in zwei Darstellungen wiedergibt. Der Schallgeschwindigkeitsanstieg bei 1° C und 260 mm ($f_{12\,\mathrm{kHz}} - f_{3{,}97\,\mathrm{kHz}} = 1{,}8$ m/sec) ist sicher nicht allein auf Anregung der Schwingungswärme zurückzuführen; denn er ist größer als $f_{A\infty} - f_0$ bei 7° C und gleichem Druck (vgl. Fig. 2)[2]). Auf Grund einer vorsichtigen Abschätzung glauben

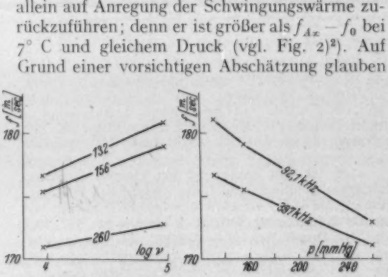


Fig. 5. Schallgeschwindigkeit in N_2O_4 bei 1° C und 260 mm *Hg*; nach Richards und Reid [8].

wir behaupten zu dürfen: ein Wendepunkt der Dispersionskurve für 1° C und 260 mm Druck muß zwischen 100 und 1300 kHz ($\log \nu = 5{,}5$

1) Es sind nur die seit 1923 angestellten Versuche berücksichtigt.

2) Die Berechnung der Kurve wurde von Teeter [9] durchgeführt. Ihr liegen die folgenden thermischen Daten zugrunde: $C_{N_2O_4} = 12{,}75$; $C_{NO_2} = 6{,}8$ cal/Grad mol; $D = 13960$ cal/mol (nach F. H. Verhoek und F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1186, 1931).

1) H. O. Kneser und M. Wallmann, Naturwiss. **22**, 510, 1934.

2) Aber kleiner als $f_{D\infty} - f_{D_0} = 2{,}8$ m/sec bei 1° C und 260 mm Druck.

und 6,5) auftreten; er wird entweder durch den Dissoziationseinfluß allein oder durch den Dissoziations- und Anregungseinfluß zusammen bewirkt; die Reaktionsgröße k_2 ist durch den gleichen Frequenzbereich bestimmt, und es ergibt sich:

$$3 \cdot 10^4 < k_2 < 4 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}\text{)}.$$

Ein weiteres ist der Figur zu entnehmen: Mit wachsendem Druck nimmt die Dispersion ab; das Dispersionsgebiet rückt nach höheren Frequenzen. Demnach ist k_2 konzentrationsabhängig. Die Dissoziation eines Moleküls erfolgt also anläßlich eines Zusammenstoßes mit einem anderen (dissoziierten oder nicht dissoziierten) Molekül, nicht spontan oder infolge von Energieeinstrahlung.

Endlich bestätigt die Tatsache, daß bei 298° abs. keine, bei 274° abs. im gleichen Frequenzbereich erhebliche Dispersion gefunden wird, folgendes: die Zerfallsgeschwindigkeit k_2 nimmt mit der Temperatur sehr stark ab.

Weitergehende Schlüsse auf den Dissoziationsmechanismus zu ziehen, gestattet das vorliegende Material nach unserer Ansicht nicht.

Literaturverzeichnis.

1) A. Einstein, Ber. d. Berliner Akad., S. 380, 1920.
2) E. Grüneisen und E. Goens, Ann. d. Phys. **72**, 193, 1923.
3) G. B. Kistiakowsky und W. T. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4661, 1930.
4) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **11**, 761, 1931.
5) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **16**, 337, 1933.
6) A. J. Rutgers, Ann. d. Phys. **16**, 350, 1933.
7) W. T. Richards und J. A. Reid, J. Chem. Phys. **1**, 114, 1933.
8) W. T. Richards und J. A. Reid, J. Chem. Phys. **1**, 737, 1933.
9) C. E. Teeter, J. Chem. Phys. **1**, 251, 1933.
10) H. O. Kneser, Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 230, 1935.

1) k_2 ist laut Definition bei kleinen Dissoziationsgraden nahezu gleich der Anzahl von Dissoziationen, die jedes Molekül durchschnittlich pro Sekunde durchmacht. Demnach zerfällt bei 1° C und 260 *Hg*-Druck das N_2O-Molekül nach je 2,5 bis $30 \cdot 10^{-6}$ sec, nachdem es durchschnittlich je 3 bis $30 \cdot 10^4$ Zusammenstöße erlebt hat. Diese Angaben gelten, wie man nach den Ergebnissen der Eucken-schen Untersuchungen hinzufügen muß, nur für den Reinheitsgrad, den das untersuchte Gas besaß.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 8. Juni 1936.)

Über eine Apparatur zur Herstellung von Adsorptionspulvern aus Metallen unter Stickstoff, bzw. anderen Gasen.

Von F. Durau.

Ebenso wie auf anderen Gebieten der Oberflächenphysik spielt auch bei der Untersuchung der Adsorption die Oberflächenbeschaffenheit der Adsorbentien eine wichtige Rolle. Bei dem Herstellungsprozeß eines Adsorbens wie Kohle haben eine Reihe von Faktoren auf die Oberflächenbeschaffenheit und damit auch auf die Adsorption Einfluß. Die mangelhafte Reproduktion der Adsorptionsmessungen durch verschiedene Autoren wird dadurch bedingt, daß bei dem Herstellungsprozeß eines Adsorbens wie Kohle bald der eine, bald ein anderer Faktor auf die Oberflächenbeschaffenheit und damit auch auf die Adsorption einen ausschlaggebenden Einfluß besitzt. In einer Reihe von Arbeiten[1]) sind diese unübersichtlichen und die Untersuchung der Adsorption erschwerenden Verhältnisse diskutiert worden. Vergleicht man die Adsorptionsmessungen von Gauger und Taylor[2]), Nikitin[3]) und Benton und White[4]) von H_2 an durch Reduktion gewonnenen Nickelpulvern miteinander, so wird nicht einmal eine Übereinstimmung in der Temperaturabhängigkeit der Isothermen gefunden. Allem Anschein nach wird dies dadurch bedingt, daß die Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Nickelpulver eine verschiedene gewesen ist. Auf das Adsorptionsvermögen können die nicht vollständig reduzierten Salze und die bei der Reduktion vorhandenen Gase, vor allem der sich bildende Wasserdampf, einen mehr oder minder großen Einfluß ausüben. Eine Befreiung von diesen Stoffen durch Erhitzen bei höheren Temperaturen ist wegen der Gefahr des Zusammensinterns und des dadurch bedingten Verlustes an Adsorptionsvermögen nicht durchzuführen. Die Berechtigung derartiger Einwände und damit auch die Notwendigkeit, die Adsorption an

1) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928; Zeitschr. f. physik. Chem. **156**, 195, 210, 1931; F. Durau und C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. **12**, 927, 1932; F. Durau und A. Horn, Naturwiss. **21**, 528, 1933; F. Durau und H. Franßen, Zeitschrift f. Phys. **89**, 757, 1934; F. Durau und A. Horn, Zeitschr. f. Phys. **98**, 198, 1935; F. Durau und G. Tschoepe, Naturwiss. **24**, 196, 1936; Zeitschr. f. Phys. **102**, 67, 1936; F. Durau, Zeitschr. f. Phys. **101**, 27, 1936; H. B. Scharwächter, Diss. Münster 1934.

2) A. W. Gauger und A. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 2332, 1930.

3) N. Nikitin, Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. **154**, 137, 1926.

4) A. F. Benton und T. A. White, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 924, 1923.

Adsorbentien, die in physikalischer und chemischer Hinsicht definiert, von festen und gasförmigen Verunreinigungen befreit sind und eine einwandfreie und jederzeit reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit besitzen, zu untersuchen, sollen einige Beispiele zeigen. Während CO von einem unter N_2 hergestellten Pulver aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen rein und augenblicklich adsorbiert wird, tritt zu der Adsorption eine allmähliche Gasaufnahme, allem Anschein nach eine Chemosorption, hinzu, wenn das Eisenpulver an der Luft erzeugt worden ist. Gegen die Herstellung von Metallpulvern durch Reduktion mit H_2 spricht die Beobachtung, daß ein unter N_2 hergestelltes, bei 560° mit H_2 behandeltes und anschließend bei derselben Temperatur stundenlang im Vakuum entgastes Pulver aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen Stickstoff allmählich chemosorbiert, während ein unter N_2 hergestelltes und nicht weiter behandeltes Pulver Stickstoff rein und augenblicklich adsorbiert. Noch überzeugender ist die Berechtigung der Forderung, das Adsorbens vor der Berührung mit der Luft zu bewahren, aus Versuchen an Salzpulvern ersichtlich. Unter N_2 erzeugte $NaCl$-, $NaNO_3$- und $CdCl_2$-Pulver adsorbieren N_2 rein und augenblicklich; werden dagegen die Pulver auch nur kurze Zeit der Atmosphäre ausgesetzt, so wird Stickstoff in einem größeren Betrage aufgenommen, wobei das Adsorptionsgleichgewicht sich erst nach einer längeren Zeit einstellt. Ein Vergleich der Adsorptionsmessungen von Scharwächter[1]) mit denen von Herbert[2]) liefert ein weiteres Beispiel dafür, daß Adsorptionsmessungen an einwandfreien Adsorbensoberflächen anzustellen sind. Kürzlich haben F. Durau und G. Tschoepe[3]) zeigen können, daß der qualitative und quantitative Verlauf der Adsorptionsisothermen durch Spuren von Wasser im Adsorptiv in starkem Maße verändert wird. Diese und weitere Beispiele machen es verständlich, weshalb die Erforschung des seit langer Zeit bekannten Gebietes der Adsorption erschwert ist und theoretische Betrachtungen trotz der vielen experimentellen Arbeiten uns kein allgemein anerkanntes Bild über das Wesen der Adsorption geliefert haben.

In letzter Zeit sind Methoden entwickelt worden, mit denen aus demselben Salz Adsorbentien mit verschiedener Oberflächenbeschaffenheit erzeugt werden können, wobei, wie weiter unten gezeigt wird, die an sich schon verschiedene Oberflächenbeschaffenheit jedes dieser Pulver in systematischer und übersichtlicher Weise noch geändert werden kann. Wendet man das Verfahren[1]) an, bei dem ein sorgfältig gereinigtes, durch Eindampfen im Vakuum gewonnenes und durch Schmelzen im Hochvakuum weiter entgastes Salz, ohne daß es nach dem Schmelzen mit der Atmosphäre in Berührung kommt, im Hochvakuum, bzw. unter N_2 oder einem anderen Gase gepulvert wird, so erhält man Adsorbensoberflächen, die mit Gitterstörungen bedeckt sein werden. Dagegen besitzen die nach einer weiteren Methode[2]) erzeugten Salzkugeln eine Oberfläche von gleichmäßiger Beschaffenheit, wie auf Grund von Adsorptionsmessungen[3]) zu schließen ist. Es ist zu erwarten, daß aus in geeigneter Weise sublimierten und nach dem zuerst[1]) erwähnten Verfahren gepulverten Salzen Adsorbentien mit großer Oberfläche, die eine andere Oberflächenbeschaffenheit als die aus kompakten Salzen gewonnenen Pulver haben werden, hergestellt werden können. Bei Verwendung von $PbCl_2$ als Adsorbens kann die Oberfläche nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk[4]) und bei Benutzung von $PbCl_2$-Kugeln[2]) weiter noch geometrisch bestimmt werden.

Aus Metallen, deren Schmelzpunkt unter 600° liegt, lassen sich Fäden, bzw. Kugeln mit einer gleichmäßigen Oberflächenbeschaffenheit und einer geometrisch ausmeßbaren Oberfläche nach einer kürzlich beschriebenen Methode[2]) herstellen. Erhebliche Schwierigkeiten waren zu überwinden, um aus den Metallen *Ag*, *Cu*, *Ni* und *Fe* Oberflächen von definierter Beschaffenheit zu erzeugen. Die von F. Durau und C. H. Teckentrup beschriebene Methode hatte den Nachteil, daß die Pulverapparatur nicht evakuierbar war, so daß die Gase von den Wandungen der Apparatur nicht entfernt werden konnten. Zwei nach dem Fräsprinzip[5]) konstruierte Apparaturen konnten vor der Füllung der Apparatur mit N_2 und vor der Herstellung des Pulvers auf Hochvakuum evakuiert werden; jedoch war die Ausbeute an Adsorptionspulver zu gering. Eine brauchbare Lösung liegt der in den Fig. 1 und 2 gezeichneten Apparatur zugrunde, mit der sowohl Pulver aus dem weichen Blei bei Verwendung von geeigneten Raspeln

1) H. B. Scharwächter, Diss. Münster 1934.
2) I. B. M. Herbert, Trans. Farad. Soc. **26**, 115, 1930.
3) F. Durau und G. Tschoepe, Naturwiss. **24**, 156, 1936; Zeitschr. f. Phys. **102**, 67, 1936.

1) F. Durau und A. Horn, l. c.
2) F. Durau und G. Tschoepe, Zeitschr. f. Phys. **100**, 145, 1936.
3) F. Durau und G. Tschoepe, Naturwiss. **24**, 156, 1936; Zeitschr. f. Phys. **102**, 67, 1936 und weitere abgeschlossene Untersuchungen.
4) F. Paneth und W. Vorwerk, Zeitschr. f. physik. Chem. **101**, 445, 1922.
5) F. Durau und H. Franßen, l. c.

wie aus dem harten Nickel bei Benutzung von Sägen erzeugt werden können, wobei die Metalle durch Schmelzen, bzw. Destillation im Hochvakuum von den gasförmigen Verunreinigungen — bei einer geeigneten Destillation auch von festen — zu befreien sind. Da die Herstellung des Pulvers unter N_2 oder einem Edelgase vorgenommen wird, so daß im letzteren Falle sicherlich eine Reaktion zwischen Metall und Schutzgas nicht stattfindet und im ersteren Falle durch Erhitzen des Pulvers bei gleichzeitiger Anwesenheit von N_2 untersucht werden kann, läßt sich das etwa adsorbierte Schutzgas durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur — ein Entgasen durch Erhitzen kann zu einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit führen — von der Oberfläche entfernen, so daß die Oberfläche bei Verwendung eines reinen Metalls nur aus Metallatomen besteht. Eine gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit ist auf Grund der gewaltsamen Herstellung des Pulvers nicht zu erwarten. Abgesehen von der Untersuchung der Art der Gasbindung (Adsorption, Absorption und Chemosorption) an diesen nur mit dem Schutzgas in Berührung gekommenen Oberflächen läßt sich feststellen, ob Metalle an sich katalytisch wirksam sind. Weiter können die Oberflächen in systematischer Weise physikalischen und chemischen Veränderungen unterworfen werden, um an diesen Oberflächen, deren absichtliche Veränderungen im Gegensatz zu den durch Reduktion gewonnenen Pulvern übersehen werden können, Fragen der Adsorption und Katalyse zu untersuchen. So ist für die Klärung der Katalyse die Durchführung von Versuchen möglich, bei denen die Oberflächenbeschaffenheit eines unter N_2 oder einem Edelgase erzeugten Metallpulvers so verändert wird — als Richtschnur für derartige Versuche können etwa die Vorstellungen dienen, die man sich vom Zustandekommen der Katalyse macht —, daß ein katalytischer Vorgang, der an einem durch Reduktion gewonnenen Metallpulver vor sich geht, an der veränderten Oberfläche desselben Metalls gleichfalls beobachtet wird.

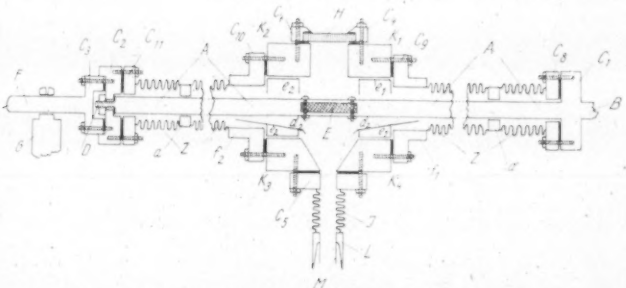


Fig. 1. Vertikalschnitt durch die Pulverapparatur.

Versuchsapparatur. Fig. 1 stellt einen Vertikalschnitt durch die gesamte und Fig. 2 einen Horizontalschnitt durch den mittleren Teil der Apparatur dar. Mittels eines starken U-Eisenstückes ist die 2 m lange und 30 mm dicke Eisenstange A an ihrem Ende B mit dem hin- und hergehenden Teil einer Sägemaschine, deren Einspannbügel abgeschnitten worden ist, verbunden. Damit eine reibungslose Bewegung der Stange A gewährleistet ist, ist dazu eine parallele, 80 cm lange und 15 mm dicke und gelagerte Führungsstange angebracht (in den Figuren nicht gezeichnet). Während der Flansch C_1 auf die Stange A aufgeschraubt und vakuumdicht verlötet ist, wird der Flansch C_2 mit Hilfe eines an die Stange A angedrehten Schraubbolzens D unter Zwischenlegen eines Bleiringes — sämtliche in der Apparatur als Vakuumdichtungen[1]) benutzten Bleiringe sind schwarz gezeichnet — vakuumdicht gegen die Stirnfläche der Stange A angepreßt. An den Flansch C_3, der an den Flansch C_2 angeschraubt wird, ist die Führungsstange F, die in dem Block G gelagert ist, angesetzt. Ein nicht gezeichneter Ölbehälter sorgt für die Schmierung dieses Lagers. Die Mitte der Stange A, die durch die Seitenwände K_1K_4 und K_2K_3 des Messingblockes $K_1K_2K_3K_4$ hindurchgeht, besitzt eine Ausfräsung für die Raspel, bzw. für 26 Sägeblätter E[2]). Während auf die obere Fläche K_1K_2 des Messingblockes das Fenster H zum Beobachten des Pulverns mittels des Flansches C_4 vakuumdicht aufgesetzt ist, ist auf die untere Seite K_3K_4 der Flansch C_5 mit dem Federungskörper J und dem Schliff L vakuumdicht aufgeschraubt. Um das Pulver, das in den an den Schliff L angesetzten Auffangekolben hineinfällt, von der Berührung mit dem zum Dichten des Schliffes L verwandten Fett zu bewahren, ist das Rohr M eingesetzt, wobei weiter noch

katalytischer Vorgang, der an einem durch Reduktion gewonnenen Metallpulver vor sich geht, an der veränderten Oberfläche desselben Metalls gleichfalls beobachtet wird.

[1]) A. Siemens, Siemens-Zeitschr. **8**, 316, 1928; M. Knoll, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 204, 1929; F. Durau, Zeitschr. f. Phys. **89**, 148, 1934.

[2]) Die Sägeblätter, bzw. Raspeln sind von der Firma Dick, Eßlingen a. N., in ausgezeichneter Ausführung geliefert worden.

nur die untere Hälfte des Schliffes gefettet wird. An der hinteren Fläche K_5K_6 des Messingblockes, der in Fig. 2 mit $K_5K_6K_7K_8$ bezeichnet ist, ist der Flansch C_6 mit dem Tombakschlauch N, der zu den Pumpen und der Stickstoffreinigungsapparatur führt, vakuumdicht aufgeschraubt, während an der vorderen Fläche K_7K_8 mittels des auf das Rundeisen O aufgeschraubten und vakuumdicht verlöteten Flansches C_7 der den zu pulvernden Metallstab P tragende Teil angesetzt ist. In der Ausbohrung

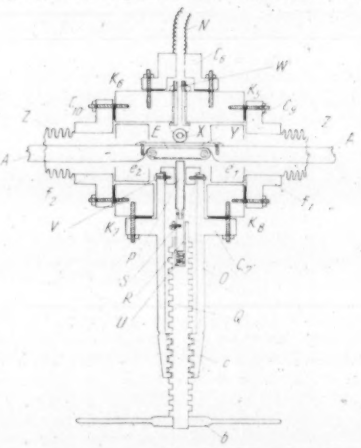


Fig. 2.
Horizontalschnitt durch die Pulverapparatur.

der Spindel Q, die in das teils ausgebohrte, teils mit einem Gewinde versehene Rundeisen hineingedreht werden kann, befindet sich der Metallstab R, in den ein Führungsstift S, der sich in einem Schlitz der Spindel hin und her bewegen kann, eingesetzt ist. In den Metallstab R, der durch die Feder U nach vorn gepreßt wird, ist die zu pulvernde Metallstange P eingepaßt, deren vorderes Ende in dem Führungsring V gleichsam gelagert ist. Diese Art der Konstruktion hat den Vorteil, daß beim gleichzeitigen Auswechseln des Führungsringes V verschieden dicke Metallstangen bei Verwendung derselben Spindel gepulvert werden können. Um ein Durchbiegen der Stange A beim Pulvern zu vermeiden, befindet sich auf der den Sägeblättern entgegengesetzten Seite eine durch die Schraube H gehaltene Rolle X, die auf der Stahlleiste Y läuft. Die seitlichen Wände K_1K_4 und K_2K_3 des Messingblockes $K_1K_2K_3K_4$ sind mit den Flanschen C_1, bzw. C_2 über die Flansche C_8, C_9, C_{10} und C_{11} und je 10 Federungskörper Z, die über die Führungsringe a miteinander vakuumdicht verlötet sind, verbunden. Die Führungsringe schleifen auf der Stange A und verhindern auf diese Weise eine Beschädigung der Federungskörper durch Abschleifen der Wellen. Infolge der Verwendung einer größeren Anzahl von Federungskörpern kann der Hub der Sägemaschine verändert werden, ohne daß die Federungskörper zu stark gedehnt werden[1]).

Versuchsführung und Versuchsergebnisse. Nach Ansetzen des mit einer Stickstoffzuführung versehenen Auffangekolbens an den Schliff L, nach Abnehmen des Hebels b und nach Verschließen des an dem Rundeisen O sitzenden Schliffes c durch einen Gegenschliff wurde nach einem längeren Evakuieren der Apparatur Stickstoff von einem mit einem McLeod meßbaren Druck eingeleitet und festgestellt, daß der Druck sich selbst im Verlauf mehrerer Monate praktisch nicht geändert hat. Über den Tombakschlauch N wird sorgfältig gereinigter Stickstoff eingeleitet. Der gegenüber der Atmosphäre sich einstellende Überdruck kann sich über das Gewinde der Spindel Q ausgleichen. Nach Ansetzen des Hebels b wird die Apparatur in Betrieb genommen, indem der zu pulvernde Metallstab P durch Drehen der Spindel Q gegen die Sägeblätter, bzw. die Raspel E gedrückt wird. Um beide Hube auszunutzen, zeigen die Zähne benachbarter Sägeblätter abwechselnd in entgegengesetzte Richtung. Ebenso stehen bei den Raspeln die Zacken der einen Hälfte zu denen der anderen Hälfte entgegengesetzt. Durch das Vor- und Zurückdrehen der Spindel Q fahren die Sägen, bzw. die Raspel in stets wechselnder Richtung über die Stirnfläche der Metallstange P, so daß durch ein derartiges Arbeiten die Ausbeute an Adsorptionspulver gesteigert wird. Je härter das zu pulvernde Metall ist, desto dünner ist die zu pulvernde Stange und um so größer ist die Spannkraft der Feder U zu nehmen.

Um ein leichtes Herunterfallen des Metallpulvers zu ermöglichen, dienen außer der trichterförmigen Ausdrehung des Messingblockes die Gleitebenen d_1 und d_2. Die beiden in den Messingblock einschiebbaren Auffangetaschen e_1 und e_2 sollen verhindern, daß das erzeugte Pulver in die sich ausdehnenden und zusammenziehenden Federungskörper Z gelangt und sie beschädigt; den gleichen Zweck haben die in die Flansche C_9 und C_{10} eingelöteten Rohre f_1 und f_2, in denen der Metallstaub sich auffangen soll.

Die weichen Metalle *Pb*, *Sn*, *Zn* und *Cd*, die vor dem Pulvern zwecks einer größeren Ausbeute zu hämmern sind, werden mit Raspeln gepulvert, während das Pulver aus harten

[1]) Vgl. die Druckschriften der Berlin-Karlsruher Industrie-Werke, Karlsruhe i. B.

Metallen mit Hilfe von Sägen herzustellen ist. Am geringsten war die Ausbeute bei dem harten Nickel, das von Heräus als vakuumgeschmolzen bezogen war. In 7 Stunden wurden etwa 150 g Nickelpulver gewonnen; die anschließend vorgenommene Prüfung der Apparatur auf Dichtigkeit zeigte, daß die Apparatur trotz der stundenlangen Beanspruchung dicht geblieben war. Eine während des Pulverns etwa entstehende Undichtigkeit hat wegen des stets hinzuströmenden Stickstoffes auf die Güte des Pulvers keinen Einfluß. Der Überdruck muß dann jedoch so groß sein, daß ein Ansaugen von Luft durch die fehlerhafte Stelle infolge der sich ausdehnenden Federungskörper nicht zu befürchten ist. Während die 80 mm langen Sägen beim Pulvern des Nickels 70 Zähne besaßen, ist es notwendig, für die Silber- und Kupferstangen, die für die orientierenden Versuche in der üblichen Weise durch Schmelzen an der Luft hergestellt worden sind, gröbere Sägen — die Zahl der Zähne betrug bei den gleichfalls 80 mm langen Sägen 50 — zu verwenden. An *Cu*-, bzw. *Ag*-Pulver wurden in einer Stunde etwa 40, bzw. 90 g erzeugt. Ein Raspeln von *Cu* und *Ag* war zwar möglich, jedoch war das Pulver viel gröber als das beim Sägen erhaltene.

Gegen dieses Verfahren läßt sich der Einwand erheben, daß die hergestellten Metallpulver durch die von den Sägen, bzw. Raspeln sich loslösenden Stahlteilchen verunreinigt werden. Dies wird sich in erheblichem Maße vermindern lassen, wenn man vor der eigentlichen Herstellung des Pulvers die Sägen, bzw. Raspeln eine Zeitlang benutzt, dieses zuerst hergestellte, mit etwaigen Metallpartikeln durchsetzte Pulver verwirft und bei nichtmagnetischen Metallen das Eisen mit Hilfe eines im Auffangekolben geeignet angebrachten Magneten aus dem Pulver herausholt. Wie das Pulver aus dem Auffangekolben in einen anderen Behälter, etwa ein Adsorptionsgefäß, gebracht werden kann, ohne mit der Atmosphäre in Berührung zu kommen, ist an anderer Stelle[1]) dargelegt worden. Ebenso lassen sich an diesen Pulvern exakte Adsorptionsmessungen nach der verbesserten[1]) volumenometrischen Adsorptionsmethode, bei der die adsorbierten Mengen unter Verzicht auf die Anwendung irgend eines Gasgesetzes nur aus gemessenen Größen bestimmt werden, ausführen.

Die Untersuchung ist mit Mitteln ausgeführt worden, die die Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt hat, wofür ich ihr meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

1) F. Durau, Zeitschr. f. Phys. **101**, 27, 1936.

Münster, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 8. August 1936.)

Nebelspuren negativer Gleitentladungen.

Von F. Trey.

In der letzten Zeit hat man mehrfach Gasentladungen mit der Nebelkammer untersucht[1]). Es lag nahe zu versuchen, auch die Spuren, welche Gleitentladungen vermutlich hinterlassen, auf diesem Wege sichtbar zu machen. Wie weit Gleitentladungen eigentlich in den freien Gasraum hineinreichen, ist noch nicht bekannt. Es liegen aber Beobachtungen über die Abhängigkeit der Gleitentladungen vom Druck und von der Natur des Gases vor[2]), die darauf hinweisen, daß Gleitentladungen, wenigstens zum Teil, in dem an die Gleitfläche angrenzenden Gasraum erfolgen und jedenfalls nicht an die adsorbierte Gashaut allein gebunden sind. Die Tatsache, daß eine Gleitentladung sich auf der Glasseite einer photographischen Platte ebenso ausbreitet wie auf der Schichtseite, weist sogar auf eine gewisse Unabhängigkeit des Entladungsvorganges von dem Zustand der Gleitfläche hin. Findet aber eine Gleitentladung hauptsächlich im angrenzenden Gasraum statt, dann muß sie im Gas eine Spur hinterlassen, die jedenfalls positive und zum Teil wohl auch negative Ionen enthalten wird. Wie hier gezeigt wird, gelingt es tatsächlich, diese Spur mit der Nebelkammer sichtbar zu machen. Man erkennt auf den Bildern (Fig. 2b und 3), die in der Richtung der Gleitfläche aufgenommen sind, die Gleitfläche als schwache helle Linie, dann vor ihr einen nebelfreien Raum und schließlich die Nebelspur der Gleitentladung. Sicher haben auch in der nebelfreien Zwischenschicht Entladungsvorgänge stattgefunden. Daß hier aber keine Nebelbildung zustande gekommen ist, wird durch einen Umstand bedingt, der fast den Erfolg dieser Arbeit in Frage gestellt hätte. Die adiabatische Abkühlung der Nebelkammer ist nämlich in unmittelbarer Nähe der Kammerwände und der in die Kammer hineinragenden Flächen unwirksam, weil die Abkühlung des Gases an diesen Stellen durch Wärmeabgabe von den Wänden sehr schnell wieder ausgeglichen wird. In der Nähe solcher Flächen bildet sich also kein Nebel. Durch Versuche war festgestellt worden, daß die nebelfreie Schicht in der Nähe einer Glasplatte bei der benutzten Versuchsanordnung nur etwa 1 mm dick war. Zum Glück reichte die Entladungsspur weiter in den Gasraum hinein und konnte daher photographiert werden. Es muß

1) Kroemer, Arch. f. Elektrotechnik **28**, 703, 1934; Flegler und Raether, Zeitschr. f. Phys. **99**, 635, 1936; Uakaya und Jamasaki, Proc. Roy. Soc. **153**, 542, 1936.

2) Handbuch d. Exp.-Physik, XIII, Ed. III, S. 309.

aber zum Verständnis der Aufnahmen von vornherein betont werden, daß die nebelfreie Schicht von einer Unvollkommenheit der Nebelkammer herrührt und nicht für den Entladungsvorgang charakteristisch ist. Die Aufnahmen zeigen also nur den über die nebelfreie Schicht hinausragenden Teil der Entladungsspur, die sich aber, wie ersichtlich, leicht ergänzen läßt, da negative Gleitentladungen immer eine geschlossene, gut definierte Kreisfläche bilden. Auf die Untersuchung positiver Gleitentladungen mit ihren unregelmäßigen Verästelungen mußte aber aus diesem Grunde fürs erste verzichtet werden.

Die Versuchsanordnung. Fig. 1. Ein Transformator mit Glühventil lieferte eine negative Spannung von 14 KV., die durch zwei Kondensatoren $C_1 = 3000$ cm und $C_2 = 4000$ cm

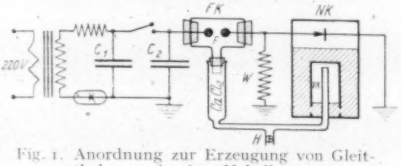


Fig. 1. Anordnung zur Erzeugung von Gleitentladungen in einer Nebelkammer.

ausgeglichen und einer Hilfsfunkenstrecke F zugeführt wurde. Diese Funkenstrecke bestand aus zwei Aluminiumkugeln von 2 cm Durchmesser. Sie war vermittels zweier Gummipfropfen in eine 4 cm weite Glasröhre eingeschlossen und bildete so eine luftdicht abgeschlossene Funkenkammer FK. Die Nebelkammer NK bestand aus einem 4 cm hohen Glaszylinder und wurde mit Hilfe einer Vorkammer VK, die zum Absaugen der Wasserfüllung diente, expandiert. Diese Vorkammer und die erwähnte Funkenkammer waren beide mit ein und demselben Hahn H an eine 10-Literflasche angeschlossen, in der ein Unterdruck von 600 mm herrschte. Beim Öffnen des Hahnes wurde also unmittelbar nacheinander zuerst die Nebelkammer bedient und dann die Entladung des Kondensators C_2 über die Hilfsfunkenstelle F ausgelöst. Die Verbindung von C_2 mit der Elektrizitätsquelle war kurz vorher aufgehoben worden. Der mit der Hilfsfunkenstrecke erzeugte Spannungsstoß löste dann die Gleitentladung aus und ging zugleich über einen Widerstand $W = 50000\ \Omega$ zur Erde. War diese Ableitung zur Erde unterbrochen, so gingen sehr starke Gleitfunken über den Rand der Glasplatte hinüber; wenn sie aber eingeschaltet war, wurde der Spannungsstoß genügend schnell und ausreichend zur Erde abgeleitet. Es konnten sich dann nur noch ganz schwache negative Gleitentladungen ausbilden. Nach den auf photographischen Platten hinterlassenen Spuren (Fig. 2a) zu urteilen, betrug die Reichweite der Gleitentladungen im Mittel nur $0{,}76 \pm 0{,}02$ cm.

Ergebnisse. Die Nebelspur einer solchen Entladung ist in der Fig. 2b wiedergegeben. Sie zeigt den Querschnitt einer der Glasplatte vorgelagerten diskusförmigen Nebelschicht. Diese Nebelbildung tritt ganz regelmäßig auf, ist vollkommen symmetrisch und beweist, daß schon so schwache Entladungsvorgänge ihre Spuren bereits in einer mindestens 3 mm dicken Gasschicht zurücklassen. Der Radius oder die Reichweite der Nebelspur ist 1 cm groß und übertrifft damit sogar die größten Reichweiten der mit dieser Anordnung auf photographischen Platten erhaltenen negativen Gleitfiguren. Leider ist es technisch zur Zeit nicht möglich, beide Arten von Aufnahmen an einer und derselben Gleitentla-

Fig. 2. a Gleitfigur; b Nebelfigur bei gleichen Bedingungen. Natürliche Größe 14 kV.

dung gleichzeitig zu erhalten. Allem Anschein nach aber reicht die Nebelbildung weiter als die photographische Gleitfigur. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung von Toepler[1]), daß auch die Aufladung weiter reicht als die Schwärzung.

Wie Toepler, l. c., ferner erkannt hat, bleiben die von der Gleitentladung erzeugten Ionen nicht in Ruhe, sondern erhalten gleich nach ihrer Bildung, während das elektrische Feld noch wirksam ist, eine Beschleunigung. Es entsteht so eine Luftströmung, die nach Toepler die Form eines „starken Luftwirbels" hat, der die Luft in der Umgebung der spitzen Elektrode an dieser entlang treibt. Es ist sehr befriedigend, daß auf den Aufnahmen, die zeitlich etwas später gemacht wurden, solch eine Wirbelbildung deutlich zu erkennen ist: s. Fig. 3. Diese Aufnahme liefert also die experimentelle Bestätigung der von Toepler auf Grund theoretischer Erwägungen vorausgesagten Wirbelbildungen der Ionen, in diesem Fall der positiven Ionen.

Neu und anfangs unverständlich erscheint allerdings die Tatsache, daß die der Glasplatte parallele Nebelschicht sich trotz des „Wirbels" so gut erhält. Diese Schicht besteht offenbar aus solchen Nebeltröpfchen, die sich an neutralen, bei der Entladung oder durch Rekombination

1) Toepler, Physik. Zeitschr. **21**, 707, 1920.

von Ionen entstandenen Molekülkomplexen[1]) niedergeschlagen haben. Da solche Molekülkomplexe eine große Trägheit besitzen und vom elektrischen Feld nicht beeinflußt werden, ist eben diese Nebelschicht so beständig und auf allen Aufnahmen anzutreffen. Im Gegensatz dazu erzeugen die positiven Ionen mannigfaltige Wirbelbildungen, die durch die Nebelaufnahmen

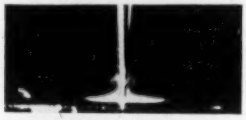


Fig. 3. Nebelspur einer negativen Gleitentladung mit einem Wirbel positiver Ionen. Natürliche Größe. 14 kV.

in verschiedenen Ausbildungsstadien festgehalten werden. Die Fig. 4a und b geben noch zwei solcher Wirbelbildungen wieder. Während es sich bei der Fig. 4a um eine Gleitentladung auf einer Glasplatte handelt, gibt Fig. 4b den positiven Ionenwirbel wieder, der als Folge einer Gleitentladung auf einer dünnen (0,3 mm) Glimmerplatte entstanden ist. Die Entladungen sind in diesem Fall stärker, lassen

a b

Fig. 4. Wirbel positiver Ionen einer negativen Gleitentladung.
a auf einer Glasplatte; b auf einer Glimmerplatte. Maßstab 1:1,5. 14 kV.

leuchtende Funkenkanäle erkennen, und dementsprechend ist auch die Wirbelbildung viel deutlicher. Trotzdem erkennt man aber auf der linken Seite der Fig. 4b noch einen Rest der an neutralen Molekülkomplexen niedergeschlagenen Nebelschicht.

Außer der Nebelbildung an positiven Ionen und neutralen Molekülkomplexen findet jedenfalls auch noch an negativen Ionen eine Kondensation statt und die Bewegung dieser Ionen in der der positiven entgegengesetzten Richtung müßte sich auch irgendwie bemerkbar machen. Allerdings werden die Elektronen beim Entladungsvorgang bekanntlich äußerst schnell aus dem Felde herausgezogen und die negativen Ionen werden durch die in dem geerdeten Belag der Glasplatte induzierte Bildladung festgehalten, so daß man leicht das Fehlen der negativen Ionen erklären könnte. Eine völlige Abwesenheit negativer Ionen erschien aber trotzdem unwahrscheinlich. Bei Verwendung enger Blenden gelang es denn auch, die erwartete Ionenströmung, wie man sie auf der Fig. 5 er-

Fig. 5. Nebelspur einer negativen Gleitentladung mit Wirbelfäden negativer Ionen. Maßstab 1:1,5. 14 kK.

kennt, nachzuweisen. Es entstehen, wie man sieht (Fig. 5), nur einzelne wirbelartige Fäden. Auch auf der Fig. 3 erkennt man auf der linken Seite eine solche Nebelbildung, die jedoch sehr unscharf wiedergegeben wird. Auf dieser Aufnahme sind also alle 3 Arten der beobachteten Nebelspuren nebeneinander zu sehen. Der hier gegebene Erklärungsversuch wird allen Eigentümlichkeiten der beobachteten Nebelspuren negativer Gleitentladungen gerecht.

Die Versuche sind im Physikalischen Institut der Universität Köln ausgeführt worden, wofür ich dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. F. Kirchner zu großem Dank verpflichtet bin.

(Eingegangen 20. Juli 1936.)

1) Engel und Steenbeck, Elektrische Gasentladungen. Bd. I. S. 211.

Die Beeinflussung der Fundamentaleinheiten von Volum und Temperatur durch die im Isotopengehalt schwankende Zusammensetzung des Wassers.

Von E. H. Riesenfeld und T. L. Chang.

Die Messungen von Volum und Temperatur gründen sich auf die physikalischen Eigenschaften des Wassers. Nachdem die Isotopenforschung zu dem Ergebnis geführt hat, daß Wasser keine einheitliche Substanz, sondern ein sehr kompliziert zusammengesetztes Gemisch ist, dessen Zusammensetzung je nach Ursprung und Behandlung in gewissen Grenzen schwankt, drängt sich die Frage auf, ob die bisherigen Definitionen für die Einheiten von Volum und Temperatur noch ausreichen oder durch exaktere ersetzt werden sollten.

Ursprünglich war geplant, die Maße für Raum und Gewicht mit dem Längenmaße zu

verknüpfen. 1 l sollte das Volum von 1 dm³ sein und 1 kg das Gewicht, das 1 l Wasser bei 4° wiegt. Aus praktischen Gründen hat man aber das Gewichtsmaß vom Längenmaß getrennt. Die Einheit des Kilogramms ist das aus Platiniridium hergestellte Urkilogramm-Stück, das zu Sèvres verwahrt wird. Die Verknüpfung von Raum- und Gewichtsmaß aber hat man beibehalten: 1 l ist dasjenige Volum, das 1 kg Wasser bei seinem Dichtemaximum (3,98°) einnimmt. Da das Urkilogrammstück etwas zu schwer ausgefallen ist, stimmen Volum- und Längenmaß jetzt nicht mehr genau überein. 1 l ist größer als 1 dm³; nach den neuesten Messungen ist 1 l = 1000,028 ± 0,001 cm³ [1].

Bei der Festlegung des Maßverhältnisses von Kilogramm zu Liter ist nur vorausgesetzt, daß das zur Messung benutzte Wasser rein, d. h. frei von Verunreinigungen mit anderen Stoffen ist, aber nicht angegeben, welche Isotope oder welches Isotopengemisch es enthalten soll. Die wissenschaftlich exakteste Definition wäre zweifellos, wenn man das aus reinen Isotopen bestehende leichte Wasser $H_2^1O^{16}$ der Wägung zugrunde legen würde. Das leichte Wasser hat eine um 260 ± 10 γ (1 γ = 1 Milliontel der Dichte) kleinere Dichte als gewöhnliches Wasser [2]. Das so definierte Liter bezeichnen wir als Neuliter und wählen für dieses das Zeichen l*. Wir erhalten dann 1 l* = 1,00026 ± 0,00001 l = 1000,29 ± 0,01 cm³.

Der Unterschied zwischen dem jetzt geltenden und dem Neuliter ist also etwa 10mal so groß wie der zwischen dem Liter und dem Kubikdezimeter. Er beträgt 0,26 cm³. Das ist ein Volumunterschied, der die Neuanfertigung aller Präzisionseichinstrumente für Volummessungen und die Korrektur einer ungeheuer großen Anzahl von Präzisionsmessungen des Volums und aller mit dem Volum zusammenhängenden physikalischen Konstanten erforderlich machen würde. Man wird daher vor Einführung einer so weitgreifenden Definitionsänderung Gründe und Gegengründe sehr sorgfältig miteinander abwägen müssen.

Gegen die Einführung des Neuliters kann man vor allem 2 Einwände erheben. Erstens ist man noch weit davon entfernt, reines $H_2^1O^{16}$ herstellen zu können. Man ist daher auch nicht imstande, durch direkte Wägung das Volum des Neuliters zu messen. Zweitens sind die Berechnungsgrundlagen noch so unsicher, daß das Volum des Neuliters nur den zehnten Teil so genau wie das des alten Liters angegeben werden kann. Man muß daher heute die Einführung des Neuliters noch als verfrüht ansehen.

Will man aber auch weiterhin bei der alten Definition bleiben, muß man die bisherige Definition durch genauere Festlegung der Wassersorte ergänzen, die zur Bestimmung des Litervolums dienen soll. Denn je nach Ursprung und Reinigung des Wassers kommt man zu verschiedenen Zahlenwerten für das Litervolum, wie folgende Beispiele zeigen. Das mit Ozeanwasser bestimmte Litervolum ist um 0,0015 cm³ kleiner als das mit Landwasser bestimmte. Wenn man das Wasser 5mal destilliert und hierbei jeweils immer nur die erste Fraktion (nach Verwerfung des Vorlaufs) weiter behandelt, so würde mit dem so gewonnenen Wasser das Litervolum um 0,008 cm³ größer ausfallen als mit dem gleichen durch Ausfrieren gereinigten Wasser.

Diese Fehler sind größer als die Ungenauigkeit in der Bestimmung des Litervolums. Sie lassen sich verkleinern, wenn man in die Definition des Liters eine Bestimmung aufnimmt, durch die das Isotopenverhältnis im Wasser festgestellt wird. Für diesen Zweck wäre es hinreichend, wenn man die Abmachung träfe, daß das Wasser von einem bestimmt angegebenen Orte genommen und durch Ausfrieren oder durch in folgender Weise ausgeführte Destillation gereinigt wird. Bei der Destillation muß jeweils das Gesamtdestillat unter Verwerfung der etwa gleichen Menge Vorlauf und Rückstand aufgefangen, dieses gut durchgemischt und das ganze Destillat oder ein Teil desselben weiter verwendet werden. Bei einer solchen Festlegung kann man sicher sein, daß der durch Änderung in der Isotopenmischung hervorgerufene Unterschied weniger als 10^{-6} des Litervolums beträgt, also kleiner ist als die anderen unvermeidbaren Fehlerquellen dieser Bestimmung.

Würde man durch Einführung des Neuliters die Volumeinheit ändern, so änderten sich damit gleichzeitig alle physikalischen Konstanten, die sich auf das Volum beziehen. Die größte Bedeutung hat von diesen das spezifische Gewicht. Nennt man das alte spezifische Gewicht s und das nach Einführung des Neuliters sich ergebende neue s^*, so ist $s^* = 1{,}00026\, s$. Diese Änderung ist so beträchtlich, daß bei Änderung der Definition des Liters z. B. das spezifische Gewicht des Quecksilbers und die Volumalkoholometrie neu berechnet werden müßten. Die Dichtetabellen der Literatur geben oft nicht die als Verhältnis von g/cm³ definierten Dichtewerte, sondern das Verhältnis von g/ml an, d. h.

1) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, III. Erg.-Bd., S. 735. 1935.

2) Der Gehalt von 0,2 Proz. $H_2^1O^{18}$ bedingt einen Dichtezuwachs von 220 ± 10 γ, der von 0,04 Proz. $H_2^1O^{17}$ einen solchen von 22 ± 2 γ, der von 0,035 Proz. $H^1H^2O^{16}$ einen solchen von 18,3 ± 0,7 γ. Näheres siehe E. H. Riesenfeld und T. L. Chang, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **33**, 127. 1936.

die reziproke Räumigkeit. Das Milliliter aber ändert sich in gleicher Weise wie das Liter, also ändert sich bei Einführung des Neuliters auch die Räumigkeit. —

Als Grundlage für die Temperaturmessung dient der Celsiusgrad. 1° C ist $^1/_{100}$ des Temperaturunterschiedes zwischen der normalen Schmelztemperatur des Eises und der Temperatur, bei der der Dampfdruck des Wassers 1 Normalatmosphäre beträgt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Temperaturen, der Fundamentalabstand genannt wird, beträgt also 100° C. Dies gilt für das nicht näher definierte Isotopengemisch des gewöhnlichen Wassers. Untersuchen wir zunächst, wie große Änderungen der Temperaturgrad erfährt, wenn man reines $H_2^1O^{16}$ der Temperaturmessung zugrunde legen wollte!

Der Schmelzpunkt von reinem $H_2^1O^{16}$ liegt in der Celsiusskala bei $-0{,}0014°$ und sein normaler Siedepunkt bei $99{,}9945°$ [1]). Der Fundamentalabstand, bezogen auf $H_2^1O^{16}$ als Vergleichssubstanz, beträgt daher $100{,}0008_5°$ C. Teilt man diesen Fundamentalabstand in 100 Teile und nennt $^1/_{100}$ desselben einen Neugrad °*, so ist $1°* = 1{,}000008_5°$ C. Der Unterschied zwischen der Celsius- und der auf der Verwendung von $H_2^1O^{16}$ beruhenden neuen Temperaturskala liegt an der Grenze der Meßbarkeit. Er könnte aber bei den steten Fortschritten der Meßtechnik schon in naher Zukunft eine praktische Bedeutung bekommen.

Durch die Einführung des Neugrades der Temperatur würden sich zwar alle Temperaturfixpunkte ändern; ihre Zahlenwerte würden kleiner werden. Diese Änderung liegt aber bei allen Fixpunkten, sogar den zur Thermometereichung dienenden Schmelz- und Siedepunkten (außer denen des Wassers) innerhalb der Meßfehler.

Spräche das bisher Angeführte für die Einführung der neuen Temperaturskala, so muß man als Gegengrund von neuem darauf hinweisen, daß reines $H_2^1O^{16}$ noch nicht herstellbar und daher der Fundamentalabstand experimentell nicht bestimmbar ist.

Man wird daher gut tun, bei der Definition der Temperatur in der gleichen Weise vorzugehen wie bei der des Volums und die schon heute geltende Definition nur durch Festlegung von Ursprung und Behandlung des Wassers weiter zu verschärfen. Dies wäre ratsam, obwohl die Notwendigkeit für eine solche Verschärfung an sich nicht besteht, denn zwischen den verschiedenen Wassersorten (Landwasser, Ozeanwasser usw.) sind bisher keine größeren Dichteunterschiede als etwa $4\,\gamma$ beobachtet worden. Das ist $^1/_{65}$ des Unterschiedes zwischen der Dichte von gewöhnlichem Wasser und $H_2^1O^{16}$. Wenn also die durch diese beiden Substanzen definierten Temperaturgrade sich nur um $8_5 \cdot 10^{-6}$ unterscheiden, so kann durch die verschiedene Isotopenzusammensetzung des Wassers an verschiedenen Orten nur ein Unterschied von $1_3 \cdot 10^{-7}$ im Gradintervall entstehen. Ein solcher ist aber heute noch kaum feststellbar.

Von den von der Temperatur abgeleiteten physikalischen Konstanten ist die wichtigste die Kalorie. Definieren wir die Neukalorie cal* in der Weise, daß sie die Wärmemenge ist, die 1 g $H_2^1O^{16}$ von 14,5°* auf 15,5°* erwärmt, so weicht die Neukalorie in zweifacher Weise von der alten Kalorie ab. Sie wird größer, weil $1°* = 1{,}000008_5°$ C ist und kleiner, da die spezifische Wärme von $H_2^1O^{16}$ verglichen mit der des gewöhnlichen Wassers 0,99999 beträgt [1]). Diese beiden Änderungen gleichen sich innerhalb der Fehlergrenzen aus, so daß 1 cal* = 1,00000 cal ist. Die Abweichung von der Einheit liegt erst in der 6. Dezimale. Dieser Umstand wird den Übergang von der alten zur neuen Definition, wenn diese Frage später einmal aktuell wird, wesentlich erleichtern. —

Beim heutigen Stande der Isotopenforschung empfiehlt es sich also noch nicht, die bisherigen Definitionen von Volum und Temperatur, denen das gewöhnliche Wasser, ein variables Isotopengemisch, zugrunde liegt, zu verlassen und das reine, leichte Wasser $H_2^1O^{16}$ als Grundlage zur Ermittlung der Maßeinheiten zu nehmen. Es ist aber für die Volummessung erforderlich und für die Temperaturmessung zur Ausschließung unnötiger Bedenken wünschenswert, das der Messung zugrunde zu legende Isotopengemisch durch Bestimmung des Ursprungs und der Reinigungsmethode des Wassers schärfer zu definieren.

1) T. L. Chang, Über die Wasserisotopen, Diss. Berlin 1936, S. 17.

1) Diss. Chang, S. 45.

(Eingegangen 10. August 1936.)

Zur Frage einer durch Neutronen erregten α-Aktivität von Cer und Cäsium.

Von E. Fünfer.

Döpel[1]) hat kürzlich, Überlegungen auf Grund der Gamowschen Theorie des Kernzerfalls folgend, eine systematische Beschießung von schweren Elementen mit Neutronen vorgenommen und dabei Anzeichen einer durch Neutronen erregten α-Aktivität bei *Ce* und *Cs* gefunden. Die Halbwertszeit des Prozesses wird zu etwa 1–2 Minuten, die Reichweite der Teilchen zu 1–2 cm in Luft geschätzt. Beobachtet wurde mit Szintillationen.

Im Rahmen einer Untersuchung über die durch Neutronen erzeugten Kerntrümmer schwerer Elemente mit Hilfe des Multiplikationszählrohres wurde versucht, diese Ergebnisse durch eine den Szintillationsbeobachtungen an Empfindlichkeit überlegene Methode zu reproduzieren.

Der verwendete Zähler von 6 cm wirksamer Länge und 4 cm Durchmesser trug auf seiner Innenwand die zu bestrahlende Substanz. Darüber war als Kathode ein weitmaschiges Messingnetz gelegt, so daß die zur Zählung ausgenutzte Substanzfläche etwa 40 cm² betrug. Bei einer Argonfüllung von 50 mm *Hg*-Druck betrug das mittlere Luftäquivalent des Zählers 3 mm. Ein vierstufiger Verstärker mit Schleifenoszillograph wurde durch α-Strahlen von 3 mm Luftäquivalentreichweite in der Endstufe eben ausgesteuert. Damit werden auch α-Strahlen kleinster Reichweite noch mit Sicherheit nachgewiesen. Ein kurzer Versuch mit einer in den Zähler eingebrachten dicken Schicht von Samariumoxyd ergab rund 4 α-Teilchen pro Minute und cm² in Übereinstimmung mit v. Hevesy, Pahl und Hosemann[2]).

Das zur Bestrahlung verwendete *Ra-Be*-Präparat war ein mit feinem *Be*-Pulver und 35 mC Radon gefülltes Glasröhrchen.

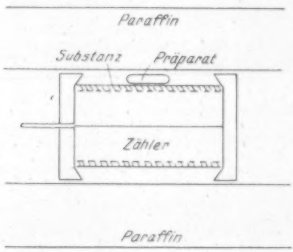
Die bei der Bestrahlung verwendete Anordnung zeigt die Figur. Ein Beispiel des ersten Teils der Messungen gibt Tabelle I wieder.

Tabelle I.

Bestrahlte Substanz	Teilchen pro Minute ohne Substanz	Teilchen pro Minute mit Substanz ohne Bestrahlung	Nach 1 Stunde Bestrahlung	Nach 10 Stunden Bestrahlung
CsCl ...	1,5 ± 0,2	2,1 ± 0,3	1,9 ± 0,3	—
CeO_2 ...	1,5 ± 0,2	18,3 ± 1,2	—	18,5 ± 1,2

1) R. Döpel, Zeitschr. f. Phys. 99, 761, 1936.
2) G. von Hevesy, M. Pahl und R. Hosemann, Zeitschr. f. Phys. **83**, 43, 1933.

Die Zahlen der Spalten 3 und 4 sind so gewonnen, daß 10 sec nach Schluß der Bestrahlung die Messung begonnen und über 10–20 min weitergeführt wurde. Eine merkliche Aktivität ist nicht festzustellen. Dagegen zeigt sich, besonders bei CeO_2, eine natürliche Aktivität der Substanzen, die aber nach den Ergebnissen von



Zähleranordnung.

v. Hevesy und Mitarbeitern[1]) wohl auf radioaktive Verunreinigungen zurückgeführt werden muß. Auch reines Cermetall zeigte etwa dieselbe Aktivität.

Um eine Aktivität kleinerer Halbwertszeit nicht zu übersehen, wurden die weiteren Messungen so ausgeführt, daß jeweils 5 min bestrahlt, nach 10 sec die Messung begonnen und 3 min weitergeführt wurde. Tabelle II gibt ein Beispiel einer solchen Messung an CeO_2.

Tabelle II.

Zeitpunkt der Messung	1. Minute	2. Minute	3. Minute
Meßreihe			
1	23	16	23
2	16	25	16
3	19	13	22
4	22	21	19
5	26	27	23
6	20	22	23
7	26	13	19
Teilchen pro Minute	21,6 ± 2	19,6 ± 2	20,6 ± 2

Im Mittel während 21 min: 20,7 ± 1 Teilchen pro min.
Nulleffekt im Mittel: 19,8 ± 1,4 Teilchen pro min.

Nach den vorläufigen Ergebnissen von Döpel sollte, unter Berücksichtigung der bei Döpel und hier verschiedenen Substanzflächen und Präparatstärken, ein Effekt von rund 25 Teilchen pro min auftreten. Tabelle II zeigt, daß

1) G. von Hevesy, M. Pahl und R. Hosemann, l. c.

eine merkliche Aktivität nicht festzustellen war. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Cäsiumchlorid.

Herrn Professor Gerthsen danke ich für sein Interesse an dieser Untersuchung. Ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Gewährung von Mitteln und Leihgaben (Radium) an Herrn Professor Gerthsen diese Untersuchung ermöglichte.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität. Im Juli 1936.

(Eingegangen 12. August 1936.)

Die Ionenröhre als Röntgenstrahlenerzeuger.

Von K. Hoffmann.

Nahezu alle heute im Betrieb befindlichen Ionenröhren gehen auf die Konstruktion von Siegbahn-Hadding[1]) zurück, wie z. B. auch das von Leiß beschriebene[2]) Modell. Die im hiesigen Institut benutzten Rohre sind ebenfalls nach der Beschreibung von Hadding[1]) gebaut. Es wird daher von Interesse sein, Erfahrungen und Umänderungen anzugeben, die das Arbeiten mit diesen Röhren vereinfachen.

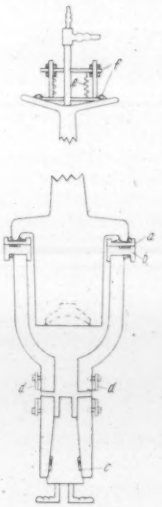
Die Ionenröhre hat in ihrer gebräuchlichen Form gegenüber der Elektronenröhre den Hauptnachteil, daß zum Neueinsetzen der Kathode ein Ausbau der Röhre und umfangreiche Kittungen notwendig sind. Auch durch die von Leiß[2]) angegebene Bauart, bei der die Neukittung durch Einleiten von Wasserdampf erleichtert wird, ist keine sehr große Vereinfachung zu erzielen. Man kann aber nun die Kittung in sehr einfacher Weise durch zwei plane Messingscheiben, die an die Röhre und an den Isolator angekittet sind und gegeneinander durch Gummi abgedichtet werden, ersetzen. Der Gummiring liegt in einer in die untere Scheibe eingedrehten Rille. In der Figur sind diese Scheiben mit (a) (b) bezeichnet. Dieser kleine Umbau hat sich hier sehr bewährt. Die Dichtung ist nicht nur vollkommen hochvakuumdicht, sondern erlaubt auch ein bequemes Auswechseln der Kathode ohne Ausbau des Rohres. Eine besondere Verschraubung der beiden Platten ist nicht notwendig. Als Dichtung wurde ein gewöhnlicher Einmachring, dessen Breite auf $^1/_3$ verkleinert wurde, benutzt.

Für das einwandfreie Funktionieren ist peinlichste Sauberkeit erforderlich. Die Verwendung gefetteter Antikathodenschliffe ist dabei ein dauernder Unsicherheitsfaktor. Diese Fettdichtung wurde daher ebenfalls durch Gummi ersetzt. In den Schliffkern wurde ziemlich am äußeren Ende eine Aussparung von 15 mm Länge und 0,75 mm Tiefe eingedreht und in diese ein Gummiring geeigneter Größe gelegt. Die Befestigung des Schliffes geschieht dabei wie oben durch den äußeren Luftdruck, in der Figur unter (*c*).

Die Fensterfolien sind hier auch durch Gummi abgedichtet (*d*).

Der Kathodenhalter ist von außen justierbar. Ein kurzer Federungskörper (*e*) ist an zwei Metallplatten (*f*) angelötet, deren Abstand durch drei Schrauben eingehalten wird, und von denen die untere am Isolator angekittet ist, während die obere den Kathodenhalter trägt.

Die Erfahrungen, die mit dieser Ausführung gemacht wurden, waren sehr zufriedenstellend. So sind z. B. eine Reihe von monochromatischen



Gesamtansicht der Röntgenröhre.

Gasstreuaufnahmen mit $WL\alpha_1$- und $WL\beta_2$-Strahlung mit je 100—200stündiger Belichtungszeit gemacht worden. Während der Aufnahmezeit wurde 2—3mal die Kathode erneuert. Die Röhre lief dabei abwechselnd mit Luft und Leuchtgasfüllung. Es war nämlich folgende eigentümliche Beobachtung gemacht worden. Lief die Röhre längere Zeit mit Luft oder mit Leuchtgas, so trat eine gewisse Instabilität ein. Diese verschwand

1) A. Hadding, Zeitschr. f. Phys. **3**, 369—371, 1920.

2) C. Leiß, Zeitschr. f. Phys. **41**, 395, 1927.

aber sofort, wenn das einströmende Gas gewechselt wurde. Es wurde daher während der Aufnahmen abwechselnd alle 40 Stunden Luft und Leuchtgas eingeleitet. Der Grund dieser Erscheinung ist vielleicht in Adsorptionserscheinungen zu suchen. Das Gas wurde dabei über P_2O_5 getrocknet.

Die Belastung bei den Aufnahmen betrug 25 mA bei 35 kV Effektivspannung. Diese konnte mit Rücksicht auf das Antikathodenmaterial nicht weiter gesteigert werden, während die Röhre selbst weit höhere Leistungen vertrug, wie ja Ionenröhren gegen Überbeanspruchungen äußerst widerstandsfähig sind.

Die Aufnahmen selbst wurden hintereinander weg ohne nennenswerte Aufsicht ausgeführt. Ein Überstromrelais, das bei 30 Proz. Überstrom ansprach, legte die Anlage bei Störungen still.

Zusammenfassend wird man also sagen können, daß die Ionenröhre der Elektronenröhre in der Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit — eine geeignete Röhre vorausgesetzt — nicht nachsteht, während sie infolge Fehlens der Glühdrahtzerstäubung, der monochromatischeren Strahlung und durch billigeren Betrieb gewisse Vorzüge besitzt.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 24. Juni 1936.)

ZUSCHRIFTEN.

Simultanes Senden und Empfangen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Henry Antoun und Faris Minaw.

Dieses Problem hat durch die Entwicklung der Kurzwellentechnik für eine Reihe von Anwendungen Interesse gewonnen. Durch Modulation eines Rohrensenders und -Empfängers ist es uns gelungen, mit derselben Antenne zu senden und gleichzeitig die Signale einer anderen Station zu empfangen. Die benutzten Frequenzen waren etwa 11000 kHz für die Trägerwelle und 750 Hz für die Modulation. Wir haben eine von der üblichen sinusförmigen abweichende Form der Modulationsschwingung mit Vorteil benutzt. Während des Experiments wurden die Modulationsschwingung und die Gruppen von Trägerwellen in einer Braunschen Röhre beobachtet.

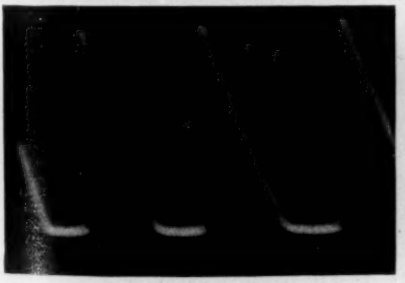


Fig. 1.

Wir haben auch mit geringeren Frequenzen der Trägerwelle (1000 kHz) und Modulationsfrequenzen von 50–16000 Hz gearbeitet.

Fig. 1 ist ein Photo einer Modulationsschwingung. Fig. 2 ist ein Photo der vom Sender intermittierend ausgesandten Wellenzüge, bei Modulationsfrequenz 750 Hz und Gittervorspannung (des Trägersenders) — 180 V. Fig. 3 bei gleicher Modulationsfrequenz (f = 750 Hz) und größerer negativer Gittervorspannung — 300 V. und nahe dem Punkt, wo die Schwingungen aussetzen. Fig. 4 bei gleicher Gittervorspannung wie Fig. 2 und Modulationsfrequenz 1500 Hz. Bei allen Photos (Fig. 2–4) ist die Trägerfrequenz etwa 1000 kHz.

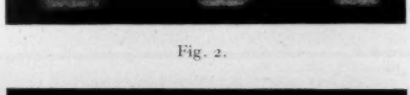


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Kairo (Ägypten), Physikalisches Institut der Ägyptischen Universität.

(Eingegangen 18. August 1936.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

J. P. Arend, Atombildung und Erdgestaltung. Das kausal-unitarische Weltbild. Mit einem Geleitwort von Professor Dr. Erich Haarmann. XV u. 101 S. Mit 17 Fig. Stuttgart 1936. F. Enke. Brosch. RM 11,—, geb. RM 12,60.

Wenn man das Vorwort des Verfassers gelesen hat, fällt einem der Entschluß, auch den Inhalt des Buches zu studieren, nicht leicht. Ausgehend von der Überzeugung, daß der größte Teil unserer jetzigen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Naturwissenschaften, ganz besonders über den Bau der Atome und den inneren Bau der Erde falsch seien, glaubt Verfasser in seinem Buch nicht irgendein Mögliches, sondern — wie er im Vorwort ausdrücklich betont — das kausal-unitarische Weltbild zu geben. Nach dem Verfasser ist die Welt aufgebaut aus einer „Einheitsmaterie", „die Atome bilden sich subkrustal unter dem Einfluß eines Dichteerregungszentrums"; es „kann die Bildung der chemischen Atome, wie die aller Quanten überhaupt, als eine Entspannung des Gleichgewichts der Weltsubstanz oder Strahlenmaterie unter Einfluß des Drucks angesehen werden" usw.

Verfasser glaubt, mit Hilfe einiger phantastischer Annahmen, alle Vorgänge auf der Erde und im Weltall zum erstenmal richtig und kausal zu deuten. Die Vielseitigkeit in der Anwendung seiner „Theorie" ist allerdings überraschend, wie eine Auswahl aus den Kapitelüberschriften zu erkennen gibt: „Die fundamentalen Beziehungen der realen Welt" „Emissions-p-t-Verhältnis und atomare Grundbeziehungen". — „Wie Hämatit, Magnetit und Oolithe entstehen". — „Das neue Bild vom Erdinnern". — „Wesen und Wirkung der Mineralwasser" — u. a. m.

Referent stimmt dem Geleitwort von E. Haarmann durchaus zu, wenn dieser die Notwendigkeit betont, den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaften wieder mehr zu pflegen. Der Auffassung von E. Haarmann, daß gerade dieses Buch uns der wahren Erkenntnis naturwissenschaftlicher Dinge näher bringen könnte, vermag jedoch der Referent unmöglich beizupflichten. Solche Bücher lenken von jeder ernsten wissenschaftlichen Behandlung der Naturprobleme ab und erzeugen bei unkritischen oder physikalisch nicht genügend geschulten Lesern nur die größte Verwirrung.

E. Kordes.

J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie. (Ein Hand- und Lehrbuch für Studium und Forschung. Für Mediziner, Biologen, Agrikulturchemiker, Botaniker usw.) Zweite umgearbeitete und erweiterte Auflage. 900 S. Mit 218 Fig. Berlin und Leipzig 1936. Walter de Gruyter & Co. Brosch. RM 28,50, geb. RM 30.—.

Das Buch ist in vier Teile gegliedert, und zwar in Teil 1: Sonne und Mensch, Teil 2: Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlungsenergie, Teil 3: Kinetik und Statik der Lichtreaktionen, Teil 4: Lichtreaktionen.

Die ersten drei Teile sind je etwa 100 Seiten stark, Teil 4 also der bei weitem umfangreichste.

In Teil 1 werden in allgemeinverständlicher Weise unter Heranziehung zahlreicher Illustrationen die „charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Strahlungsarten" und die „Nahrungsfragen der Zukunft" behandelt, ferner wird eine geschichtliche Entwicklung der Photochemie gegeben.

Man sollte an sich erwarten, daß nunmehr in Teil 2 und 3 eine dem Umfang des Buches entsprechende Darstellung der Spektren und der kinetischen Grundlagen gegeben würde, wie sie zum Verständnis des Teils 4 notwendig ist. Dies ist aber keineswegs der Fall. Es wird zwar vieles über Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung und auch über Kinetik und Statik der Lichtreaktionen gesagt, aber es fehlt eine klare, exakte, unseren heutigen Anschauungen entsprechende Darstellung dieser Dinge. Auch das Kapitel über Versuchstechnik und Methodik muß als nicht ausreichend bezeichnet werden.

Das Buch wird wertvoll durch den Teil 4, in dem mit großer Vollständigkeit die Lichtreaktionen, und zwar sowohl die der anorganischen wie organischen Substanzen angegeben werden. Zahlreiche Tabellen und Literaturverzeichnisse erleichtern das Studium.

Abschließend muß gesagt werden, daß für alle die, die mit den theoretischen Grundlagen der Photochemie vertraut sind, das Buch wegen der großen Fülle des behandelten Stoffes und der ausgezeichneten Literaturhinweise wertvolle Dienste leisten wird, für alle die, die dem Gebiet etwas fern stehen, vor allem für die Studierenden der Naturwissenschaften, wird dies jedoch nur unter Heranziehung anderer Lehrbücher möglich sein.

H. J. Schumacher.

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich Dr. Hans Pallmann zum ord. Professor für Agrikulturchemie und Direktor des Agrikulturchemischen Instituts ebenda.

Berufen: Der ord. Professor für organische Chemie und Technologie an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Adolf Butenandt zum Leiter des Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie in Berlin-Dahlem.

Ehrung: Dem Geheimen Rat früheren ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Heidelberg Dr. Philipp Lenard wurde der Preis der Wissenschaft der Nationalsozialistischen Arbeiterpartei Deutschlands für 1936 verliehen, der Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik in Berlin und ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität daselbst Dr. Dr. h. c. Peter Debye von der Harvard University in Cambridge Mass. anläßlich ihrer Drei-Jahrhundertfeier zum Ehrendoktor ernannt.

Vom Lehramt zurück: Der a. o. Professor für spezielle organische Chemie an der Universität Bern Dr. Fritz Zetzsche.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. II. Vj. 1936: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.